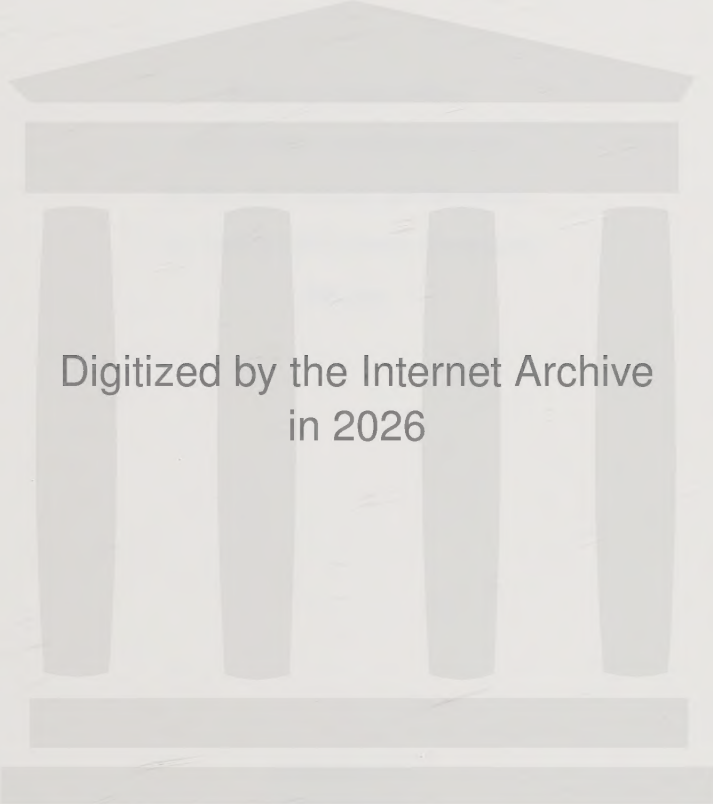


**Verhalten der Bildungswärmen
im System Zinn-Antimon**

Walid Badawi

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551923_0005

Verhalten der Bildungswärmen
im System Zinn-Antimon

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Walid Badawi
aus Nablus

München 1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. E. Wittig

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 5. 8. 1975

Satz und Druck: Steinbauer & Rau, 8 München 2

Für die Förderung dieser Arbeit danke ich

Herrn Professor Dr. G. Ertl.

Für die Überlassung des Themas, für nützliche Diskussionen
und stete Unterstützung der Arbeit möchte ich

Herrn Professor Dr. F. E. Wittig

meinen besten Dank aussprechen.

Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft
für Sachbeihilfen zur Entwicklung der Apparatur.

Herrn Dipl. - Chem. W. Knies

danke ich für die Röntgenaufnahmen.

I. Einleitung	1
II. Mechanischer Aufbau der Apparatur	5
1. Allgemeine Beschreibung	5
2. Spezielle Beschreibungen	8
a. Gestelle und Öfen	8
1. Gestell und Hauptofen	8
2. Vorofen und sein Gestell	8
b. Gasreinigung	8
c. Vakuum- und Verteilungsanlage	10
d. Kühlkopf	10
e. Ausgleichskörper	11
1. Obere Ausgleichskörper	11
2. Ausgleichskörper für die Temperaturdifferenzmessung	12
f. Metalltiegel	13
g. Metallmantel	14
h. Einwurfvorrichtungen	16
1. Einwurfvorrichtung bei Zimmertemperatur	16
2. Einwurfvorrichtung bei höheren Temperaturen	16
i. Die Thermoelemente	19
1. Einfache Thermoelemente	19
2. Die Differentialthermoelemente	19
III. Allgemeiner Aufbau der Meßanordnung	21
IV. Elektrischer Aufbau der Apparatur	22
1. Heiz- und Regelkreis	22
2. Grobregelung	23
3. Feinregelung	24
4. Aufbau des Galvanometerreglers	25
a. Beleuchtung der Photozelle	26
b. Photozellenverstärker	28
5. Die Linearisierung des Zweipunktreglers zu einem P-Regler	30
6. Messung der Temperatur des Schmelztiegels	31
7. Messung der Temperaturdifferenz zwischen Schmelztiegel und Ausgleichskörper	31

V. Messungen	32
1. Herstellung der Proben	32
a. Zinn	32
b. Antimon	32
c. Zinn-Antimon-Legierung	32
2. Das System Zinn-Antimon	34
a. Zustandsdiagramm	34
b. Untersuchung der Legierung	35
3. Die Kalorimetergleichung	36
4. Ausführung der Messungen	36
5. Ermittlung der mittleren molaren und partiellen molaren Bildungswärmen	39
1. Erläuterung der Formeln und Symbole	39
a. Die partiellen Größen	39
b. Mischungs-, Lösungs-, und Bildungsgrößen	42
2. Beziehung zwischen Mischungs-, Lösungs-, und Bildungswärmen	44
VI. Meßergebnisse	47
1. Die Wärmehalte	47
a. Wärmehalt des Zinns	47
b. Wärmehalt des Antimons	47
2. Eichfaktor	47
3. Lösungswärmen	48
4. Die mittleren molaren und partiellen molaren Bildungswärmen	48
5. Kurvenverlauf	49
VII. Fehlerbetrachtung	52
VIII. Diskussion	53
IX. Tabellen	61
X. Zusammenfassung	85
XI. Literaturangaben	87

I. Einleitung

Die Systematik der metallischen Systeme konnte sich erst entwickeln, nachdem die Technik der Bestimmung von Strukturen in den Zwanziger-Jahren einen entsprechenden Stand erreicht hatte. Es gelang, Strukturen zu finden, die kennzeichnend für ein spezifisches Bindungsverhalten sind.

Hume-Rothery, Laves und Zintl fanden eine Anzahl von Strukturen, die für ein bestimmtes Bindungsverhalten typisch sind. Diese Phasen werden nach ihren Entdeckern genannt. Bei den Hume-Rothery-Phasen spielt die Valenzelektronenkonzentration, kurz VEK genannt, eine entscheidende Rolle. Die Strukturen treten in solchen Phasen auf bei einer bestimmten Konzentration der VEK, die sich additiv aus den Valenzen der beiden Metalle berechnen läßt. Ist v_1 die Valenz des ersten Metalles, v_2 die Valenz des zweiten Metalles und x_2 der Molenbruch des zweiten Metalles, so ist die VEK gegeben durch $v_1 + x_2(v_2 - v_1)$. Die Hume-Rothery-Phasen treten in Systemen aus den B-Metallen Silber, Kupfer und Gold in Verbindung mit weiteren B-Metallen der nachfolgenden Gruppen auf.

Für Laves-Phasen ist ein bestimmtes Verhältnis der Atomradien $r_1 : r_2 = 1,25$ beider Metalle kennzeichnend. Die VEK spielt in diesem Fall nur eine sekundäre Rolle.

Eine weitere Gruppe von intermetallischen Phasen fand Zintl. Bei Kombination von Metallen links und rechts der sog. Zintlgrenze erhält man überwiegend elektronegativ gebundene Verbindungen mit der Struktur von Ionenkristallen. In diesem Falle überwiegt der Einfluß der Elektronegativität, während ein Einfluß von Atomradien und VEK kaum zu erkennen ist. Neben diesen drei Hauptgruppen von intermetallischen Verbindungen, bei denen eine Bindung dominiert, existiert eine große Anzahl von weiteren Strukturen.

Diese Strukturen stellen einen Mischtyp dar. Sie können nicht leicht in ein Ordnungssystem gebracht werden. Deshalb wäre es sinnvoll, wenn man andere Ordnungsprinzipien hinzuziehen könnte.

Dabei muß bedacht werden, daß das Auftreten von bestimmten Strukturen thermodynamisch bedingt ist.

Die chemische Bindung wirkt sich nämlich auf die thermodynamischen Funktionen aus und bedingt den Verlauf der mittleren molaren freien Enthalpie g in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 . Es handelt sich um heterogene Gleichgewichte, bei denen zwei oder

mehr Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Gleichgewichtsbedingung ist in diesem Falle dadurch gegeben, daß die chemische Potentiale von jeder Komponente in allen im Gleichgewicht befindlichen Phasen gleich sind. Temperatur und Druck sind hier konstant zu halten.

Das chemische Potential μ_i einer Komponente, ist eine partielle Größe der mittleren molaren freien Enthalpie g als Funktion von x_2 . Deshalb kommt es auf die Kurvenform und die relative Lage der g - x_2 -Kurven der einzelnen Phasen an. Die partiellen molaren Größen erhält man graphisch als Achsenabschnitte der Tangente an die y -Kurve. Phasengrenzen sind deshalb durch die Berührungspunkte der gemeinsamen Tangenten an die g - x_2 -Kurve gegeben. Bestimmend für das Auftreten von intermetallischen Phasen ist daher der Verlauf der thermodynamischen Funktion, der seinerseits durch die chemische Bindung als Funktion der Molenbrüche bedingt ist. Aus diesem Grunde wäre es erwünscht, wenn man eine Systematik der thermodynamischen Funktionen der metallischen Systeme neben der bereits bestehenden Systematik der Strukturen aufstellen könnte.

Eine Systematik erhält man in folgender Weise: Man geht von einem nach theoretischen Gesichtspunkten ausgewählten Metall aus und kombiniert dieses mit anderen Metallen zu binären Systemen, deren thermodynamische Funktionen bestimmt werden. So läßt sich ermitteln, in welcher Weise sich diese Eigenschaften mit der Position des zweiten Partners im Periodensystem ändern. Anschließend kann man das erste Metall durch ein benachbartes ersetzen und damit in der gleichen Weise verfahren. Das Problem wird dadurch vereinfacht, daß man den ersten Partner, das erste Metall zunächst beibehält und alle Kombinationen dieses ersten Metalls mit allen anderen untersucht.

Derartige Untersuchungen wurden von Wittig und Mitarbeitern seit 1956 im flüssigen Zustand ausgeführt. Zunächst muß erläutert werden, weshalb der Umweg über die flüssigen Systeme gewählt wurde. Im festen Zustand tritt nämlich zusätzlich die Komplikation auf, daß in bestimmten Systemen unterschiedliche Strukturen auftreten. Die anfangs erwähnte bekannte Folge der α -, β -, γ - und ϵ -Phase im Hume-Rothery-System Kupfer-Zink ist leider nicht die einfachste Folge. Sie tritt erst auf, wenn die Atomradien beider Partner merklich verschieden sind. Die Systeme werden wesentlich einfacher, wenn die Atomradien beider Partner ähnlich sind wie im System Silber-Aluminium. Dann tritt neben dem α -Mischkristall nur eine ausgedehnte ζ -Phase auf, die

hexagonal ist, während die β -Phase nur sehr beschränkt als Hochtemperaturphase auftritt und außerdem noch eine sehr eng begrenzte μ -Phase vorhanden ist. Der einfachste Fall eines Hume-Rothery-Systems besteht also nur aus einer α - und ζ -Phase, während die bekannteren β -, γ -, und ϵ -Phasen eigentlich schon kompliziertere Sonderfälle sind bei größeren Unterschieden der Atomradien.

Würden wir jetzt versuchen, eine Systematik für die Bildungswärmen im festen Zustand aufzustellen, so müßte zunächst einmal angenommen werden, daß diese Systematik vom Typ der Struktur abhängt. Wir müßten im Bereich der Hume-Rothery-Phasen von Kupfer bis Antimon die Systematik zunächst für die α -Mischkristalle dann für β -Phasen, für die γ -, ζ -, und ϵ -Phasen getrennt aufstellen. Diese Phasen treten aber keineswegs in jedem System in gleicher Weise auf. Eine Systematik der β -Phasen hätte also Lücken, ebenso eine Systematik der γ -Phasen. Aus diesem Grunde wurde zunächst eine Systematik ¹⁾der flüssigen Metalle aufgestellt, weil im flüssigen Zustand solche Komplikationen nicht auftreten. Im flüssigen Zustand kommen gelegentlich Mischungslücken vor, so daß in bestimmten Systemen, wie beispielsweise Zink-Wismut, die Mischungswärme nicht im ganzen Konzentrationsbereich gemessen werden kann. Das ist aber keine schwerwiegende Einschränkung. So ergab sich aus Messungen in etwa 100 flüssigen Systemen eine Systematik der Mischungswärmen im flüssigen Zustand.

Eine derartige Systematik ist schon deshalb komplexer Natur, weil die thermodynamischen Größen von der Position beider Metalle im Periodensystem abhängen. Deshalb stellt man homologe Reihen auf, in denen jeweils ein Metall z.B. Zn oder Pb mit sämtlichen Nachbarn zu binären Systemen kombiniert wird. Einfache Beziehungen erhält man, wenn der zweite Partner innerhalb einer Gruppe variiert wird, z.B. in der Folge Ga, Zn, Tl, weil dabei die Valenz nicht geändert wird. Der relativ niedrigste Wert der Mischungswärme ergibt sich, wenn der zweite Partner aus derselben Periode wie das erste Metall stammt, in Zinn-Systemen aus Zinn mit Ga, In und Tl also im System Sn-In, mit Blei dagegen im System Pb-Tl. Unterscheiden sich die Periodenzahlen um 2 oder mehr, so erhält man Mischungslücken, weil eine zweimalige Erhöhung der Mischungswärme durch die Mischungsentropie nicht mehr kompensiert werden kann.

Komplizierter ist das Verhalten bei Änderung des zweiten Partners innerhalb einer Periode. Dabei ändert sich die Valenz und deshalb kommt es auch auf die Valenz des ersten Metalls an. Man erhält in diesem Fall nur Regeln für homologe Reihen von Metallen aus derselben Gruppe.

Es zeigt sich also tatsächlich, daß eine systematische Untersuchung des Verhaltens einer thermodynamischen Funktion - in diesem Fall der Mischungswärme in Abhängigkeit von der Position der Partner im Periodensystem - zusätzliche Schlüsse auf das Verhalten derartiger Systeme ermöglicht. Es zeigt sich auch, daß man Regeln aufstellen kann und aus diesen Regeln heraus auch in groben Zügen das Verhalten von Systemen ordnen kann. Das gilt auch dort, wo bisher aufgrund der Strukturen noch keine Ordnungsprinzipien aufgestellt werden konnten. Als Beispiel seien die Systeme des Aluminiums mit B-Metallen erwähnt. Aluminium befindet sich in der 3. Periode und deshalb würde man nach unseren Regeln erwarten, daß Mischungslücken bereits bei Kombinationen von Aluminium mit Metallen der 5. Periode auftreten. Das ist tatsächlich der Fall. Bei Kombination von Aluminium mit Metallen der 6-Periode erhält man ausschließlich Mischungslücken.

In dieser Weise werden allgemein gültige Regeln für das Verhalten der B-Metalle auch dort gefunden, wo es keinerlei Strukturen gibt.

An diese Untersuchungen sollen sich jetzt Messungen von Bildungswärmen der B-Metalle im selben Bereich des Periodensystems anschließen.

Dabei soll geprüft werden, ob das Verhältnis der Bildungswärmen zu den Mischungswärmen regelmäßig verläuft. Dann könnte man durch Interpolation auch dort Aussagen über die Bildungswärmen bestimmter Strukturen machen, wo diese überhaupt nicht auftreten.

Das System Zinn-Antimon wird als erstes gewählt, weil bereits früher von Zycha ¹⁷⁾ einzelne Messungen bei drei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt worden sind. Die Technik war anders. Es wurden die Wärmehalte der festen Phase bis herauf zu der Temperatur gemessen, bei der die Mischungswärme bestimmt wurde. Aus der Differenz der Wärmehalte konnte man die Bildungswärme bestimmen. Es war nicht ganz sicher, ob diese Werte richtig waren. Deshalb wird in dieser Arbeit die Bildungswärme im ganzen Existenzbereich der β -Phase neu untersucht und nun wesentlich mehr Meßpunkte mit einem besseren Verfahren bestimmt. Aus dem Kurvenverlauf der ermittelten Bildungswärme läßt sich außerdem das Verhalten der partiellen Bildungswärmen von Zinn und Antimon beurteilen. Zu diesem Zweck wurde ein neues Hochtemperaturkalorimeter, kurz HTK genannt und ein neues Meßverfahren entwickelt. Unsere früheren Differentialkalorimeter ^{2, 3)} waren zwar genau und empfindlich, aber leider auch recht anspruchsvoll. Deshalb wurde ein vereinfachtes HTK entwickelt und der Verlust an Genauigkeit durch neuartige Konstruktionen teilweise kompensiert.

II. Mechanischer Aufbau der Apparatur

1. Allgemeine Beschreibung

In diesem Abschnitt wird eine zusammenfassende Beschreibung der Apparatur gegeben. Einzelheiten finden sich in den nachfolgenden Abschnitten.

Die Apparatur (Abb. 1) besteht aus einem Kühlkopf (Abb. 5), in den ein unten geschlossenes Quarzrohr ($\varnothing$ 85 mm, h = 800 mm) mit Siegellack eingekittet ist. Das Quarzrohr enthält einen unten geschlossenen Metallmantel. Er hängt an drei V2A-Stahlstäben, deren Enden in einen Messingring eingeschraubt sind. Dieser Messingring wird in den Teil B des Kühlkopfes eingelegt.

Einige aus Nickel angefertigte Strahlungsbleche ($\varnothing$ = 80 mm) hängen an drei V2A-Stahlstäben, deren Enden in die untere Abdeckplatte des Metallmantels eingelegt sind.

Der Metallmantel enthält zwei Ausgleichskörper und einen mit Aluminiumoxid ausgespritzten Metalltiegel. Der untere Ausgleichskörper sitzt auf einem Keramikstift, der in eine Bohrung einer V2A-Platte hineinpaßt. Diese Platte hängt an zwei V2A-Stäben, deren Enden in eine V2A-Platte eingehängt werden. Diese obere V2A-Platte dient als Deckel für den Metallmantel. Zum Auswechseln des Metalltiegels wird der obere Ausgleichskörper nach oben gezogen, der Tiegel herausgezogen und seitlich entnommen.

Außerdem ist eine Justierung der Lage des Kalorimeters durch Verschiebung der zwei Stäbe nach oben bzw. nach unten möglich. Der untere Ausgleichskörper ist mit dem Metalltiegel durch ein zwölffaches Differentialthermoelement verbunden. Als Deckel für den Metalltiegel dient eine aus V2A-Stahl angefertigte Platte. Die untere Seite dieser Platte wird mit Aluminiumoxid ausgespritzt. Der Deckel des Tiegels enthält drei Bohrungen. Durch die erste Bohrung wird ein Cr/Ni-Cr-Thermoelement zur Temperaturmessung im Schmelztiegel eingeführt. Durch die zweite Bohrung geht ein Quarzrohr zum Einwurf der Probe in den Tiegel. Durch die dritte Bohrung wird ein Rührer eingeführt. Der obere Ausgleichskörper, dessen Abmessungen dem unteren entsprechen, sitzt auf drei Keramikstiften, die in drei Vertiefungen am Deckel des Tiegels hineinpassen. Der Deckel des Kalorimeters ist leicht drehbar, so daß die entsprechenden Bohrungen in den verschiedenen Teilen zur Deckung gebracht werden können. Wie eingangs bemerkt, wird sowohl der Ausgleichskörper als auch der Metalltiegel an dem Deckel des Metallmantels befestigt. Dieser Deckel hängt seinerseits an drei V2A-

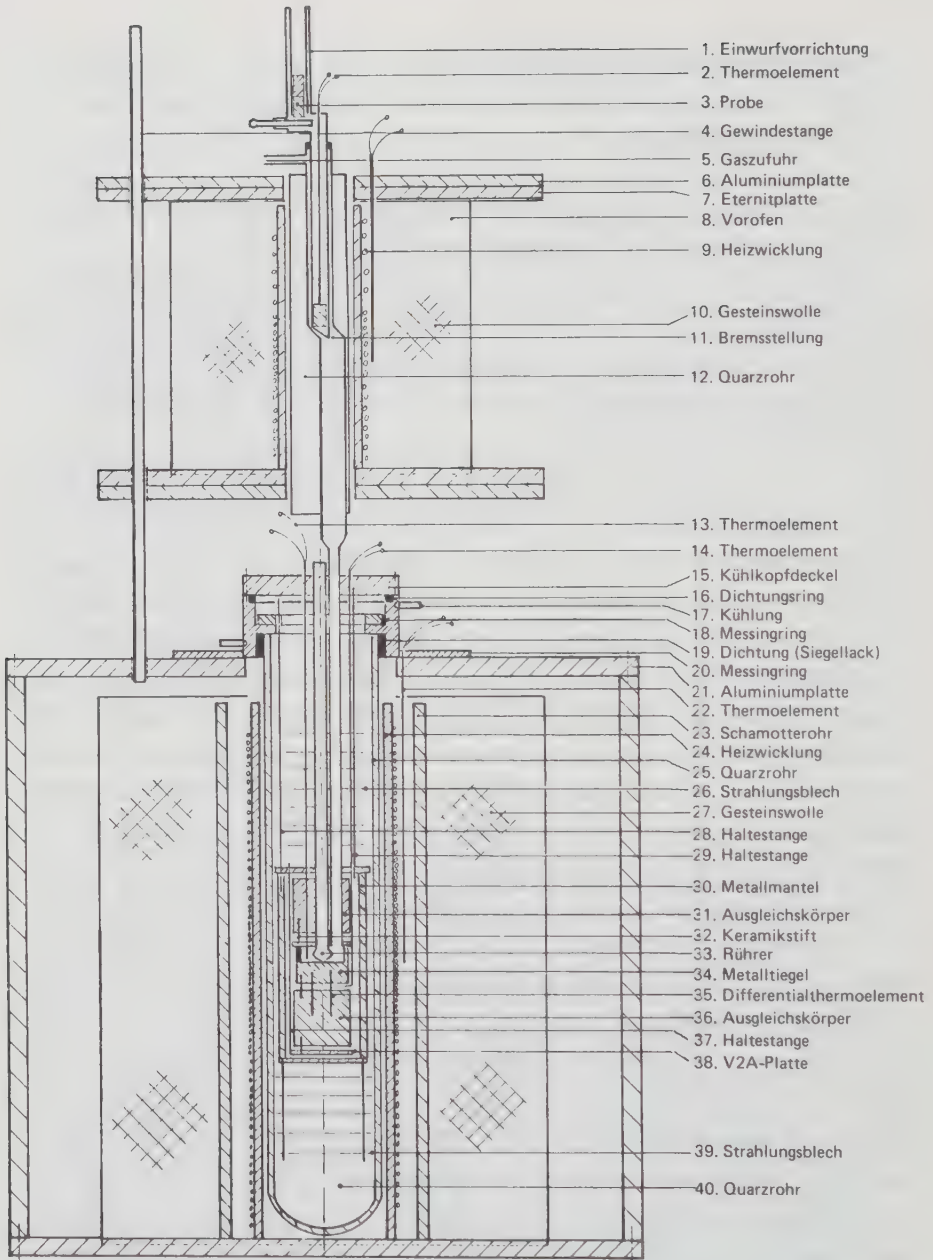


Abbildung 1 Querschnitt des Kalorimeters

Stäben, die an der unteren Seite des Kühlkopfdeckels befestigt sind. Über dem Deckel des Metallmantels befinden sich die Strahlungsbleche. Sie sitzen auf Keramikröhrchen. Sowohl die Zuleitung des Thermoelementes als auch die des Differentialthermoelementes gehen durch Bohrungen am Kühlkopfdeckel. Sie werden mittels Lippendichtung abgedichtet. Einwurfvorrichtung und Rührer gehen ebenfalls durch entsprechende Bohrungen am Kühlkopfdeckel. Über dem Kühlkopfdeckel befindet sich im Abstand von 10 cm ein Vorofen. Dieser Vorofen dient zum Vorwärmen der Probe vor dem Einwurf in den Tiegel. Der Vorofen sitzt auf einer kreisförmigen Eternitplatte. Diese Platte liegt auf einer Aluminiumplatte von entsprechendem Durchmesser ($\varnothing$ 480 mm). Über dem Vorofen befinden sich auch eine Eternit- und Aluminiumplatte. Aluminium- und Eternitplatten werden durch drei Gewindestangen festgehalten. Diese drei Gewindestangen sind ihrerseits durch Verschraubung an der Aluminiumplatte, die über dem Hauptofen liegt, befestigt. Die untere Aluminiumplatte sitzt auf drei Schraubenmuttern (M 16). Mittels dieser drei Schrauben ist die Aluminiumplatte bzw. der Ofen nach oben oder unten verschiebbar. Die obere Aluminium- bzw. Eternitplatte verhindern durch Verschraubung die Verschiebung des Ofens. Die Aluminium- bzw. Eternitplatten enthalten eine zentrale Bohrung, durch die das Quarzrohr der Einwurfvorrichtung geht. Die Einwurfvorrichtung geht durch das Pythagorasrohr des Vorofens und weiter durch den Kühlkopfdeckel. Beim Ausbau des Metalltiegels wird der Vorofen und der Kühlkopfdeckel, der die gesamte Anordnung trägt, hochgehoben. Der Metallmantel hängt an drei V2A-Stäben. Die Enden dieser drei Stäbe sind in einen Messingring eingeschraubt. Er wird in eine Aussparung im Kühlkopf eingehängt. In dieser Anordnung ist der Ausbau des Metallmantels nicht erforderlich.

Zum Einwurf der Probe in den Schmelztiegel wurde eine Quarzvorrichtung angefertigt. Diese Einwurfvorrichtung ermöglicht das Vorwärmen der Probe mittels eines Vorofens vor dem Einwurf in den Tiegel. Die Probe wird nämlich in der Mitte des Ofens festgehalten und vorgewärmt. Die Einwurfvorrichtung wird später ausführlich beschrieben, die in den folgenden Abschnitten in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf die entsprechenden Abbildungen.

2. Spezielle Beschreibungen

a. Gestelle und Öfen

1. Gestell und Hauptofen

Es wurde ein bereits vorhandener Röhrenofen ⁴⁾($R = 41 \Omega$), besser isoliert, so, daß anstelle von vorher 4,5 A bei $t_c = 455 \text{ K}$ (t_c Celsiustemperatur), jetzt 3,4 A bei $t_c = 523 \text{ K}$ genügen. Diese bessere Isolation bedingt eine höhere Zeitkonstante und damit bessere Regeleigenschaften.

2. Vorofen und sein Gestell

Zum Vorwärmen der Probe vor dem Einwurf wird ein weiterer Ofen verwendet. Er hat Zylinderform und ruht auf einer Eternitplatte, die über einer Aluminiumplatte liegt. Über dem Ofen befinden sich eine Eternitplatte und darüber eine kreisförmige Aluminiumplatte. Diese Platten werden durch Gewindestangen festgehalten. Die untere Aluminiumplatte sitzt auf drei Schraubenmuttern. Durch Verschraubung wird eine Verschiebung des Ofens verhindert. Der Vorofen wird so justiert, daß der Abstand zwischen ihm und Kühkopf möglichst gering wird. Der Fallweg der Probe soll möglichst kurz sein, um die Wärmeverluste beim Einwurf klein zu halten.

Das Zentralstück des Vorofens ist ein dickwandiges, senkrecht stehendes Rohr, das mit einer Heizwicklung aus Kanthaldraht versehen ist. Diese Wicklung ist zu den beiden Rohrenden hin enger gelegt, um den axialen Temperaturgradienten zu reduzieren. Zum Schutz ist dieses von einem Schamotterrohr umgeben. Zwischen Schamotterrohr und dem Blechmantel des Ofens befindet sich Gesteinswolle als Isoliermaterial. Der Gesamtwiderstand des Ofens beträgt 35 Ohm. Ein Ni-Cr/Ni-Thermoelement, das in der Mitte des Ofens an der Heizwicklung anliegt, dient zur Regelung der Ofentemperatur.

b. Gasreinigung

Für die Messungen verwendeten wir Schweißargon. Das Gas wird durch eine Gasreinigung geleitet. Eine Gaswaschflasche (Abb. 3), die mit Wasser gefüllt ist, dient zum Einstellen des Gasstromes. Zur Entfernung von Wassertröpfchen wird ein langes

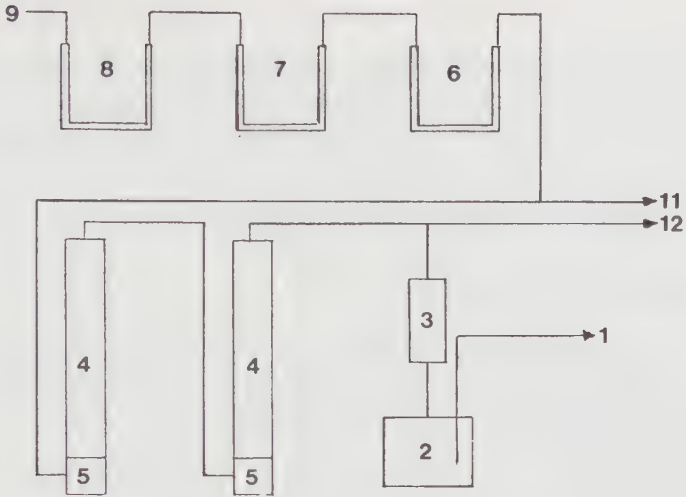


Abbildung 3 Gasreinigung

1 Argonflasche, 2 Waschflasche, 3 Rohr mit Glaswolle, 4 Kontaktrohre, 5 Wasserabscheider, 6 Calciumchloridrohr, 7 Kalilaugerohr, 8 Phosphor-pentoxydrohr, 9 Apparatur, 10 Wasserstoffflasche, 11 überschüssiger Wasserstoff

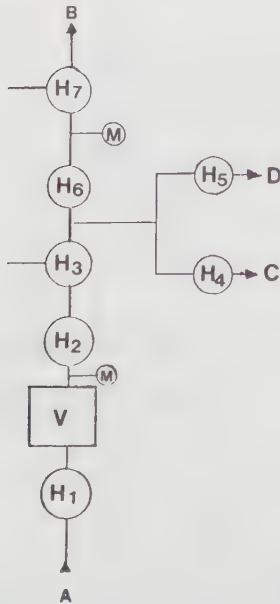


Abbildung 4 Verteileranlage

A Gasreinigung, B Pumpen, C Apparatur, D Vakuumhaube, V Vorratsgefäß, M Manometer, H₁-H₇ Zwei- und Dreiwegehähne

Gasrohr (3), das mit Glaswolle gefüllt ist, verwendet. Spuren von Sauerstoff werden mittels zwei hintereinander geschalteten Glasrohren (4), die mit Kupfer gefüllt sind, entfernt. Drei große U-Rohre, die mit Kalilaugeplätzchen, Calciumchlorid und Phosphor-pentoxid gefüllt sind, dienen zur Entfernung der Feuchtigkeit (6,7,8).

Die Anlage ist so gebaut, daß sie einen Überdruck von 0,5 atm aushält.

c. Vakuum- und Verteilungsanlage

Die Apparatur wird mittels zwei hintereinander geschalteten Ölpumpen evakuiert. Während der Messung wird ein schwacher Gasstrom in die Apparatur geleitet. Die Apparatur kann evakuiert werden, wenn die Hähne H_4 , H_5 , H_6 , H_7 (Abb. 4) geöffnet sind. Nach dem Schließen von H_6 werden die Pumpen über den Dreiweghahn H_7 belüftet.

Ein Überdruck von ca. 0,5 atm mit gereinigtem Argon wird dadurch erreicht, daß man den Hahn H_1 schließt, H_2 und H_3 öffnet. Nach Beendigung der Messung werden H_1 und H_2 geschlossen.

d. Kühlkopf

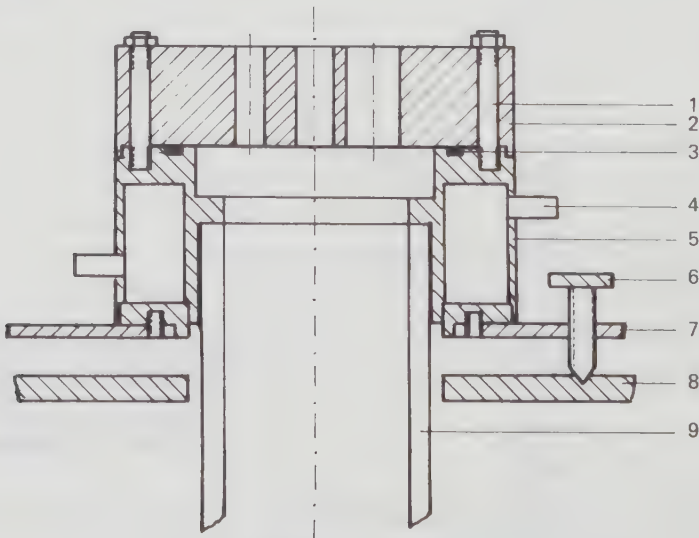


Abbildung 5 Kühlkopf

- | | | | |
|--------------------|------------------|-----------------|-------------------|
| 1 Schraube | 2 Kühlkopfdeckel | 3 Dichtungsring | 4 Kühlung |
| 5 Teil B: Kühlkopf | 6 Stellschraube | 7 Messingring | 8 Aluminiumplatte |
| 9 Quarzrohr | | | |

Der aus Messing angefertigte Kühlkopf (Abb. 5) hat einen Durchmesser von 160 mm und eine Höhe von 90 mm. Er besteht aus den Teilen A: Deckel und B: Kühlkopf, die durch drei Schrauben fest verbunden sind. Zur Dichtung wird ein Gummiring mit kreisförmigem Querschnitt verwendet.

Der Deckel enthält eine zentrale Bohrung mit einem Simmerring, der die Achse des Rührers an dieser Stelle abdichtet, so daß der Rührer noch leicht bewegt werden kann.

Die Einwurfvorrichtung geht durch eine zweite Bohrung ($\varnothing = 8 \text{ mm}$), deren Mittelpunkt 26,5 mm vom Mittelpunkt der ersten Bohrung entfernt ist. Eine dritte Bohrung ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) dient für die Zuleitung des Thermoelementes im Tiegel. Diese drei Bohrungen liegen auf einer Achse. Auf einer zweiten Achse - diese bildet mit der erstgenannten Achse einen Winkel von 30° -, befindet sich eine vierte Bohrung. Diese Bohrung ist für die Zuleitung des Differentialthermoelementes vorgesehen. Die Abdichtung erfolgt durch Lippendichtung.

Der Teil B des Kühlkopfes, in den ein unten geschlossenes Quarzrohr mit Siegellack eingekittet ist, befindet sich genau über der zentralen Öffnung der Aluminiumplatte, die über dem Ofen liegt.

Der Teil B des Kühlkopfes hat eine zentrale Bohrung, die sich nach oben verjüngt (oben $\varnothing 70 \text{ mm}$, unten $\varnothing 86 \text{ mm}$). Die offene Seite des Quarzrohres reicht nur bis zu dieser Verjüngungsstelle. Die Abdichtung wird mit Siegellack bewirkt. Der Kühlkopf wird mit Wasser gekühlt. Sollte das Kühlwasser ausfallen, so würde sich der Kühlkopf und auch der Siegellack erwärmen. Auch in diesem Fall kann das Quarzrohr nicht aus der Fassung rutschen, weil es im Ofen auf Gesteinswolle aufsitzt. Der Kühlkopf besitzt eine Aussparung, in die der Metallmantel eingehängt werden kann.

e. Ausgleichskörper

1. Obere Ausgleichskörper

Der aus Thermaxstahl angefertigte Ausgleichskörper ($\varnothing = 60 \text{ mm}$, $h = 55 \text{ mm}$ (Abb. 7), enthält drei Bohrungen. In die zentrale Bohrung ($\varnothing = 8 \text{ mm}$) wird der bereits erwähnte Rührer eingeführt. Eine zweite Bohrung ($\varnothing = 10 \text{ mm}$), deren Mittelpunkt vom Mittelpunkt des zylindrischen Ausgleichskörpers 24 mm entfernt ist, dient für die Einführung der Einwurfvorrichtung. Durch die dritte Bohrung ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) geht ein Thermoelement.

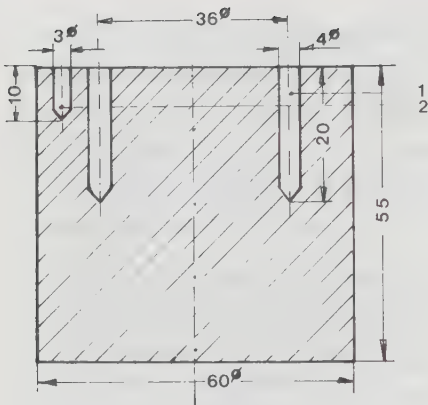


Abbildung 6 Ausgleichskörper

- 1 Drei symmetrische Bohrungen für Keramikstifte
- 2 Zwölf symmetrische Bohrungen für ein zwölf-faches Differentialthermoelement

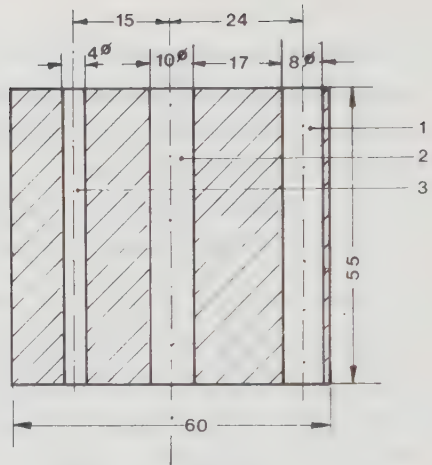


Abbildung 7 Ausgleichskörper

- 1 Bohrung für die Einwurfvorrichtung
- 2 Bohrung für einen Rührer
- 3 Bohrung für ein Thermolement

Dieses Thermolement dient zum Messen der Temperatur im Tiegel. Alle drei Bohrungen liegen auf einer gemeinsamen Achse. Der Ausgleichskörper sitzt auf drei Keramikstiften, deren Enden in drei Vertiefungen in dem Ausgleichskörper eingeführt werden. Die anderen Enden werden in drei entsprechende Vertiefungen im Deckel des Tiegels eingeführt. In dieser Weise wird eine Berührung von Ausgleichskörper und Deckel verhindert.

2. Ausgleichskörper für die Temperaturdifferenzmessung

Dieser Ausgleichskörper ($\emptyset = 60$ mm, $h = 55$ mm, Abb. 6) wird aus Thermax-Stahl angefertigt. Er enthält zwölf symmetrische Bohrungen von je 3,5 mm Durchmesser und einer Tiefe von 20 mm. Diese zwölf symmetrischen Bohrungen sind für die Differentialthermoelemente vorgesehen. Der Ausgleichskörper sitzt auf einem Keramikstift, dessen Ende in eine Vertiefung im Ausgleichskörper eingeführt wird. Das andere Ende des Keramikstifts wird in eine andere Vertiefung einer V2A-Platte eingeführt. Diese Platte wird durch zwei Haltestangen festgehalten. Die Haltestangen werden durch Verschraubung am Deckel des Metallmantels befestigt. Der Keramikstift verhindert den Kontakt zwischen Ausgleichskörper und Platte. Diese Platte trägt Ausgleichskörper und Tiegel.

f. Metalltiegel

Bei allen früheren Arbeiten wurde ein Reaktionstiegel - in der Regel aus Glas - in das Kalorimeter gestellt. Diese Anordnung ist thermisch nicht sonderlich günstig, weil man so hohe Totzeiten erhält. Deshalb wird das Kalorimeter selbst als Tiegel eingerichtet. Der Hohlraum wird mittels eines Sprayverfahrens mit einer dünnen Schicht von Aluminiumoxyd ausgekleidet. Diese dünne Schicht verhindert eine Reaktion der flüssigen Metalle mit dem Tiegel. Andererseits erhält man in dieser Weise einen besseren Wärmeübergang von Probe auf Kalorimeter. Deshalb stellten wir einen Schmelztiegel (Abb. 9) mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Höhe von 45 mm, einen Innendurchmesser von 57 mm und einer inneren Höhe von 20 mm aus Thermax-Stahl her, der bis 1200°C zunderfest bleibt.

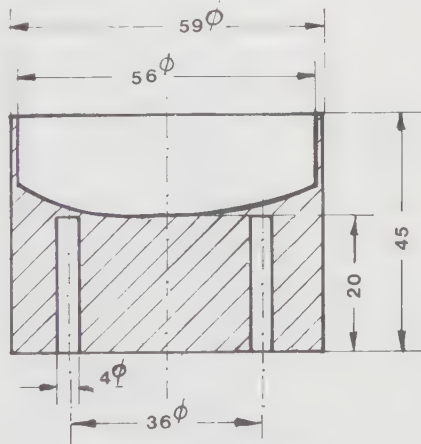


Abbildung 9 Metalltiegel

Auf der unteren Seite befinden sich zwölf symmetrische Bohrungen von je 4 mm $\varnothing$ und einer Tiefe von 20 mm. Diese Bohrungen sollen später die zwölf Lötstellen des Differentialthermoelementes aufnehmen.

Das Gewicht des Tiegels beträgt 202 Gramm. Aus der spezifischen Wärme bei ca. $t_c = 796$ K folgt ein geschätzter Wasserwert von 130 J/Grd. Der Schmelztiegel sitzt auf drei Keramikstiften, deren Enden in drei Vertiefungen in der unteren Seite des Tiegels eingeführt werden. Die anderen Enden werden durch drei entsprechende Vertiefungen in der oberen Seite des unteren Ausgleichkörpers eingeführt. In dieser

Weise wird ein Kontakt zwischen Tiegel und Ausgleichskörper verhindert und der Abstand zwischen beiden Teilen bestimmt.

Als Deckel für den Schmelztiegel dient eine V2A-Platte. Diese Platte enthält drei Bohrungen für die Einführung von Rührer, Thermoelement und Einwurfvorrichtung. In drei Vertiefungen am Deckel werden die drei Keramikstifte, die den oberen Ausgleichskörper tragen, eingeführt.

Die Technik des mit Aluminiumoxid ausgekleideten Tiegels wurde bereits in der Diplomarbeit im Prinzip erprobt. Die Apparatur war aber sehr einfacher Art und deshalb auch mit merklichen Mängeln behaftet. Der Tiegel war wesentlich kleiner. Deshalb schwankte der Nullpunkt stärker. In dieser Arbeit wurde außerdem das Verspritzen der Probe verhindert.

g. Metallmantel

Eine erhebliche Verbesserung des von uns in der Diplomarbeit verwendeten HTK erbrachte dieser Metallmantel (Abb. 2). Seine Aufgabe ist es, die Zone, in der sich der Metalltiegel bzw. Ausgleichskörper befindet, zu umschließen und dort einen möglichst konstanten Temperaturbereich zu schaffen. Dieser Metallmantel wird aus V2A-Stahl, der erst bei 1300°C zu zundern beginnt, angefertigt. Er besitzt einen äußeren Durchmesser von 80 mm, einen inneren Durchmesser von 68 mm und eine Höhe von 200 mm. Er hängt an drei V2A-Stahlstäben, deren Enden in einen Messingring eingeschraubt sind, der in den Teil B des Kühlkopfes eingelegt werden kann. Durch Verschraubung ist eine Justierung nach oben bzw. nach unten möglich. Er besitzt einen Metallboden und einen Deckel, an dem das Kalorimeter mit den Ausgleichskörpern angehängt wird. Beim Ausbau des Tiegels bleibt der Metallmantel in der Aussparung im Teil B des Kühlkopfes hängen. Der Metallmantel trägt mittels drei Gewindestangen, die durch Verschraubung an seinem unteren Teil befestigt sind, sechs Strahlungsbleche.

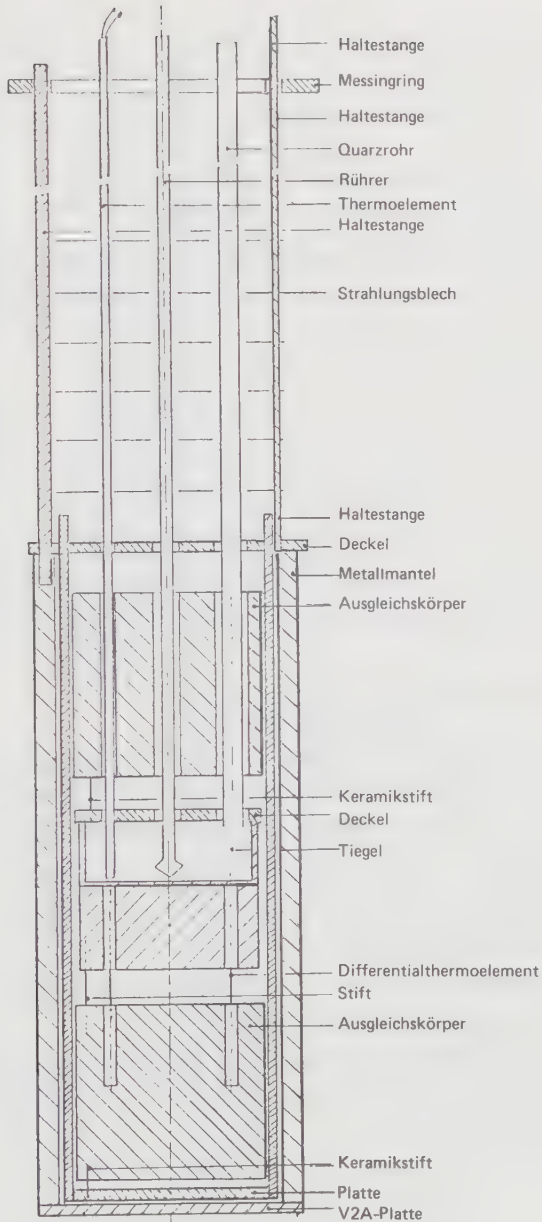


Abbildung 2 Querschnitt des Kalorimeters

(Vorofen, Kühkopf und Einwurfvorrichtung nicht gezeichnet)

h. Einwurfvorrichtungen

1. Einwurfvorrichtung bei Zimmertemperatur

Die Einwurfvorrichtung für die Proben bei Zimmertemperatur (Abb. 10) wird folgendermaßen beschrieben:

Von einem Glasgehäuse (4) gehen nach oben und nach unten zwei parallele Glasrohre (12, 7) aus. In das obere Glasrohr wird konzentrisch ein zweites Glasrohr ($\emptyset$ 5 mm, $h = 160$ mm (1)), das die Proben aufnimmt, eingesetzt. Die Probe sitzt unten auf einem horizontalen Bolzen (5) auf.

Das untere Quarzrohr ($\emptyset = 5,7$ mm, $h = 500$ mm) wird in den Schmelztiegel eingeführt.

Der Bolzen läßt sich verschieben. Dadurch fällt die Probe in das Gehäuse vor den Bolzen. Verschieben wir jetzt den Bolzen wieder nach vorne, so wird die Probe in das abwärts führende Quarzrohr hineingestoßen und fällt in freiem Fall in den Tiegel. Das Quarzrohr wird mittels einer Lippendichtung am Kühkopfdeckel abgedichtet. Durch ein weiteres Rohr (6) kann evakuiert und Argon eingefüllt werden.

2. Einwurfvorrichtung für höhere Temperaturen

Um die Probe vor dem Einwurf auf eine höhere definierte Temperatur bringen zu können, wird die vorstehend beschriebene Anordnung mit einem weiteren Teil ausgestattet (Abb. 11). Dabei fällt die Probe nicht sofort in das Kalorimeter, sondern bleibt erst an dem Vorsprung hängen. An dieser Stelle ist das Fallrohr (5) abgeschrägt. Nach dem Einwurf der Probe kann man das Thermoelement (1) absenken und damit die Einstellung des Gleichgewichts verfolgen.

Zum endgültigen Einwurf der Probe in das Kalorimeter wird lediglich das abgeschrägte Rohr angehoben, so, daß die Probe herausgleiten kann.

Ein V2A-Rohr ($\emptyset_a = 20$ mm, $\emptyset_i = 16$ mm, $h = 100$ mm) wird in das Schutzrohr (8) angebracht. Dieser Metallmantel (9) schafft einen möglichst konstanten Temperaturbereich in der Mitte des Vorofens.

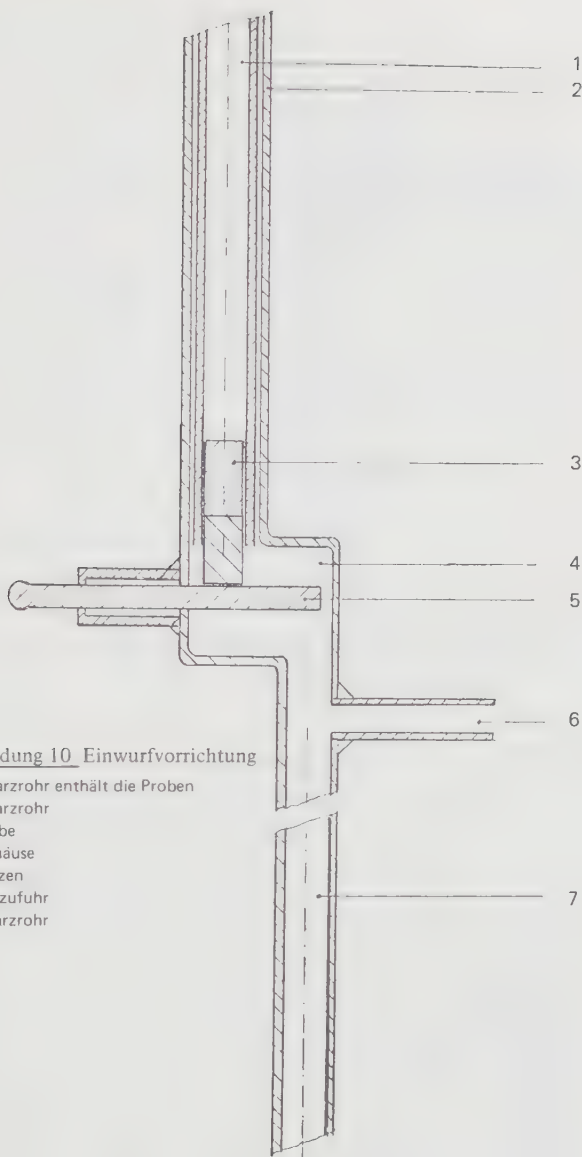


Abbildung 10 Einwurfvorrichtung

- 1 Quarzrohr enthält die Proben
- 2 Quarzrohr
- 3 Probe
- 4 Gehäuse
- 5 Bolzen
- 6 Gaszufuhr
- 7 Quarzrohr

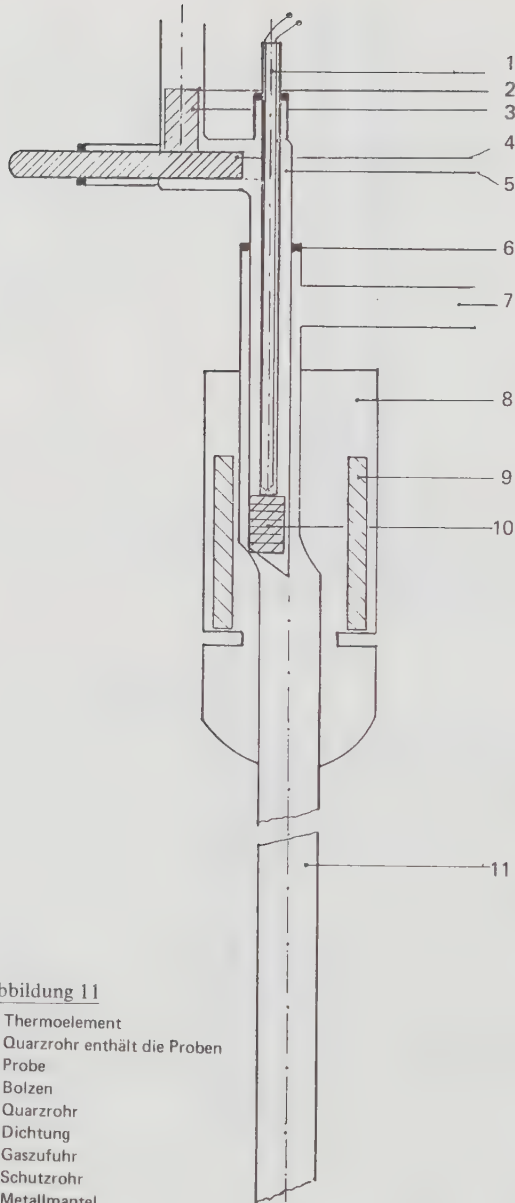


Abbildung 11

- 1 Thermoelement
- 2 Quarzrohr enthält die Proben
- 3 Probe
- 4 Bolzen
- 5 Quarzrohr
- 6 Dichtung
- 7 Gaszufuhr
- 8 Schutzrohr
- 9 Metallmantel
- 10 Probe
- 11 Quarzrohr

i. Die Thermoelemente

1. Einfache Thermoelemente

Zur Messung der Temperatur der Schmelze im Tiegel wird ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement verwendet, dessen Meßstelle sich in einem Pythagoras-Röhrchen ($\varnothing = 4 \text{ mm}$, $h = 500 \text{ mm}$) befindet. Als Kaltstelle dient ein Eisbad.

Die Thermospannung wird mit Hilfe einer Kompensationsschaltung (Abb. 14) oder mit Hilfe eines digitalen Röhrenvoltmeters gemessen.

Als Nullinstrument dient ein empfindliches Spiegelgalvanometer (Ruhstrat UG8). Mit dem oben beschriebenen Thermoelement stellt man in der Schmelze bei 523°C eine Temperaturdifferenz zwischen Tiegel und Ofen von 4°C fest. Zur Messung der Temperatur der Probe dient ebenfalls ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement.

2. Die Differentialthermoelemente

Zur Messung der Temperaturdifferenz zwischen Schmelztiegel und Ausgleichskörper dienen zwölf hintereinander geschaltete Ni-Cr/Ni-Thermoelemente, die vierundzwanzig Lötstellen besitzen und den Schmelztiegel mit dem unteren Ausgleichskörper verbinden.

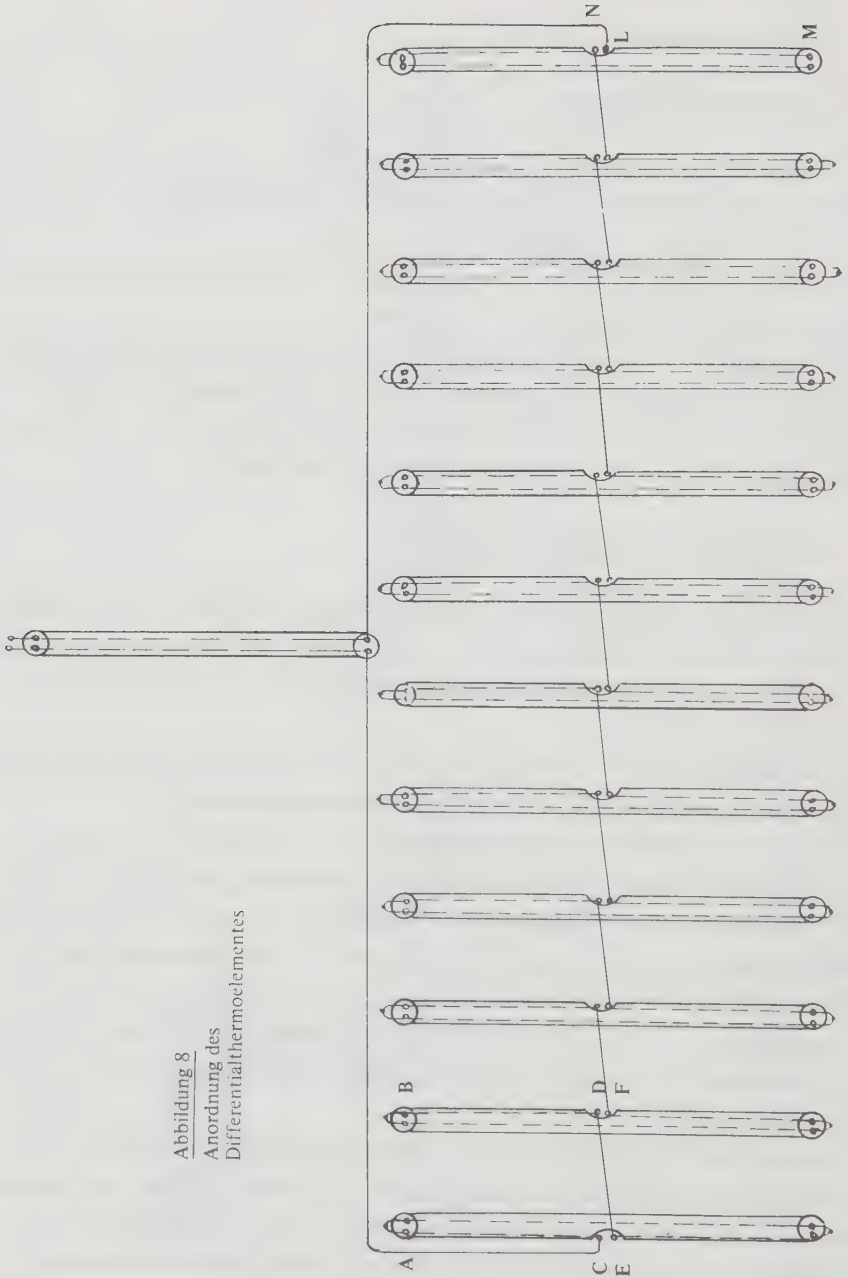
Die Spannung des Differentialthermoelementes kann entweder mit einem Diesselhorst-Kompensator oder mit einem Röhrenvoltmeter gemessen werden.

Wir verwenden zwölf Pythagoras-Röhrchen mit zwei Bohrungen mit je $3 \text{ mm } \varnothing$ und einer Länge von 50 mm . Diese Röhrchen werden in der Mitte abgeschliffen, so daß einer der beiden Kanäle freigelegt wird. Anschließend werden zwölf Chromdrähte durch den durchgehenden Kanal gezogen. Dreizehn weitere Chrom-Nickeldrähte werden in folgender Weise durch den anderen Kanal durchgezogen (Abb. 8).

Der erste Draht wird bei C durchgeführt und bei A ausgezogen. Der zweite Draht wird bei B durchgeführt und bei D herausgeholt, gebogen und bei E durchgeführt und wieder herausgeholt, usw.

Der letzte Draht wird bei L eingeführt und bei M herausgeholt. Anschließend werden die Chrom-, Chrom/Nickel-Drähte an vierundzwanzig Stellen mit Hilfe des Lichtbogenschweißgerätes miteinander verbunden. Der erste und letzte Draht wird durch ein Pythagorasröhrchen ($\varnothing = 3 \text{ mm}$, $h = 500 \text{ mm}$) eingeführt und oben herausgezogen.

Abbildung 8
Anordnung des
Differentialthermoclementes



Die Lötstellen werden lediglich mit einer aufgespritzten Aluminiumoxid-Schicht elektrisch isoliert. Dadurch erhält man auch einen besseren Wärmeübergang.

III. Allgemeiner Aufbau der Meßanordnung

Der allgemeine Aufbau der Meßanordnung geht aus der Abb. 14 hervor. Der Ofen wird mit einem besonderen Regler möglichst genau, d.h. auf einige hundertstel Grad geregelt. Dazu wird das Thermoelement am Ofenrohr an einen Widerstand R geführt, mit dem die gewünschte Temperatur mit der dafür benötigten Spannung des Thermoelementes vorgegeben wird. Mittels eines Röhrenvoltmeters kann man feststellen, ob die Spannung des Thermoelementes mit der Spannung des Kompensationswiderstandes übereinstimmt.

Abweichungen des Galvanometers von der Nullstellung betätigen über eine Photozelle und einen Verstärker ein Relais, mit dem die Leistung des Ofens zwischen einem oberen und einem unteren Wert verstellt wird. Mit der oberen Leistung würde die Temperatur des Ofens zunehmen, mit der unteren Leistung etwa in gleicher Weise abnehmen. Die genaue Regelung des Ofens ist erforderlich, um die Schwankungen der Differentialthermoelemente in der Apparatur möglichst gering zu halten. Bei einer Reaktion wird dem Kalorimeter eine bestimmte negative oder positive Wärmemenge zugeführt, die zu einer Abkühlung oder Erwärmung des Kalorimeters führt und sich durch eine entsprechende Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Ausgleichskörper bemerkbar macht. Diese Änderung wird verfolgt, bis sich wieder der ursprüngliche Zustand eingestellt hat. Das Integral über diese Differenzen ist ein Maß für den Wärmestrom. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Wärmestrom und Wärmemenge wird durch Eichung bestimmt. Zur Eichung verwendet man Zinn, das in das Kalorimeter eingeworfen wird. Aus dem bekannten Wärmehalt des Zinns und des Integrals über die Meßkurve - Fläche F genannt - folgt der Proportionalitätsfaktor ψ .

IV. Elektrischer Aufbau der Apparatur

1. Heiz- und Regelkreis

Der Heiz- und Regelkreis ist aus Abb. 12 ersichtlich. Die Netzspannung wird mit dem Schalter s_1 eingeschaltet und gelangt an den Kontakt b des Fallbügelreglers, sowie an den Regeltransformator Tr.

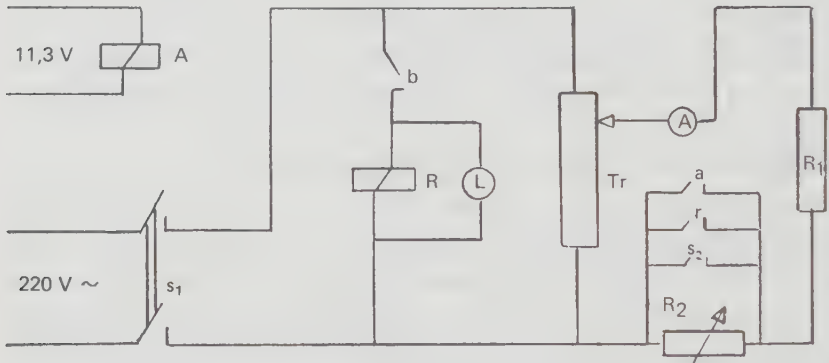


Abbildung 12

s_1 Schalter, b Fallbügelregler, R Relais, L Glimmlampe, A Amperemeter
Tr Regeltransformator, R_1 Ofen, R_2 Regelwiderstand, a Schalter, s_2 Schalter

Der Kontakt b ist geschlossen, solange die Temperatur T_i des Ofens unter dem eingestellten Sollwert T_s liegt.

Das Relais R liegt an der Netzspannung, und der zugehörige Kontakt r ist geschlossen. Die Glimmlampe L leuchtet in diesem Zustand.

Vom Regeltransformator Tr wird die benötigte Heizspannung abgegriffen. Der Heizstrom läßt sich am Amperemeter A ablesen. Er geht über den Ofen R_1 und den regelbaren Vorschaltwiderstand R_2 .

Parallel zu diesem Regelwiderstand R_2 sind die drei Schalter a, r und s_2 . Mit jedem dieser drei Schalter kann der Widerstand R_2 kurzgeschlossen werden. In diesem Fall geht ein höherer Strom durch R_1 , den Ofen, und man erhält so die obere Leistung L_o . Bei geöffnetem Schalter a, r oder s_2 ist dagegen R_2 nicht kurzgeschlossen und es fließt

ein geringerer Strom, der ebenfalls auf dem Instrument A abgelesen werden kann. In diesem Fall wird der Ofen mit der unteren Leistung L_u betrieben. Durch Betätigung der Schalter a, r oder s_2 kann man also die obere oder untere Leistung einschalten.

s_2 ist ein Schalter, der von Hand betätigt wird. Er wird anfangs benötigt, um durch Einstellung des Transformators Tr bei geschlossenem s_2 - also R_2 kurzgeschlossen - die obere Leistung L_o vorzugeben.

Bei geöffnetem s_2 wird dagegen mit dem Vorschaltwiderstand R_2 die untere Leistung L_u eingestellt. Dabei müssen natürlich auch a und r geöffnet sein. Sobald einer dieser drei Schalter geschlossen ist, läßt sich mit den beiden anderen keine Wirkung mehr erzielen.

Der nächste Schalter r wird durch das Relais R betätigt, und dieses Relais wiederum von dem Schalter b des Fallbügelreglers. Solange die Solltemperatur noch nicht erreicht wurde, muß der Ofen aufgeheizt werden. In diesem Fall ist der Schalter b vom Fallbügelregler geschlossen. Das Relais R ist angezogen und der Schalter r ist geschlossen. Der Widerstand R_2 ist kurzgeschlossen und der Ofen führt mit der oberen Leistung L_o . Sobald der Sollwert erreicht ist, wird der Schalter b geöffnet. R ist stromlos, der Kontakt r ist geöffnet und der Ofen erhält nur noch die untere Leistung L_u .

Dieselbe Art der Regelung kann man natürlich auch mit dem Schalter a erzielen. Dieser Schalter wird von einem anderen Relais A betätigt, das eine Spannung von 11,3 V aus dem später noch zu beschreibenden Proportionalregler erhält. Beide Regler können nur dann unabhängig voneinander arbeiten, wenn der andere Regler ausgeschaltet ist. Das bedeutet, daß der Schalter s_2 nach der Einstellung des Ofenstromes immer offen sein muß und daß entweder r oder a auch geöffnet sein müssen. Nur dann kann der andere der beiden Schalter die Regelung betreiben.

Sobald einer der beiden Schalter geschlossen ist, ist der Widerstand R_2 kurzgeschlossen. Eine Betätigung der übrigen Schalter würde keine Wirkung mehr hervorrufen, weil R_2 bereits kurzgeschlossen ist. Um das Relais R ausschalten zu können, wird der Fallbügelregler und damit der Kontakt b vom Stromkreis abgetrennt. In dieser Weise erhält man zwei Möglichkeiten zur Regelung der Temperatur des Ofens.

2. Grobregelung

Der Fallbügelregler dient als Grobregler. Das Thermoelement auf der Heizwicklung des Ofens ist an das Drehspulinstrument des Fallbügelreglers angeschlossen und betätigt dort den Kontakt b. In diesem Fall sind die Schalter a und s_2 geöffnet. Die Grob-

regelung der Ofentemperatur erfolgt dann mit dem Kontakt r. Diese Grobregelung wird über Nacht verwendet, damit der Ofen etwa dieselbe Temperatur beibehält. Sie ist aber keineswegs für die eigentlichen Messungen geeignet, weil ein Zweipunktregler dieser Art immer zu erheblichen Regelschwingungen führt, d.h. man erhält überhaupt keine konstante Temperatur, sondern die wirkliche Temperatur des Ofens, die sog. Isttemperatur schwankt mehr oder weniger nach einer sinusförmigen Kurve um den Sollwert T_S . Eine derartige Grobregelung für unsere Messungen wäre völlig unbrauchbar. Deshalb wurde als zweite Möglichkeit die Regelung über das Relais A und den Kontakt a vorgesehen, die über einen besonderen P-Regler den Ofen wesentlich feiner regelt als es mit dem Fallbügelregler möglich wäre.

3. Feinregelung

Eine genauere Regelung hat eine genauere Messung der Temperatur zur Voraussetzung. Dazu verwenden wir eine Kompensationsschaltung (Abb. 13/14), d.h. die Spannung des Thermoelementes im Ofen wird gegen die Spannung eines Kompensationswiderstandes geschaltet. Durch den Kompensationswiderstand geht ein Strom von genau 1 mA.

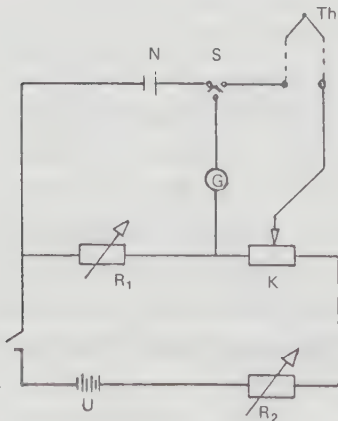


Abbildung 13

N Normalelement, U Batterie
 R_1 veränderlicher Widerstand
 R_2 veränderlicher Widerstand
 K Dieselhorstkompensator
 G Spiegelgalvanometer,
 Th Thermoelement, S Schalter

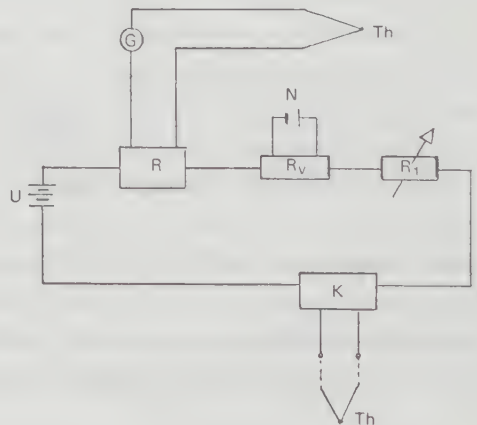


Abbildung 14

G Galvanometer, Th Thermoelement des Ofens,
 R Stopfelwiderstand, R_1 veränderlicher Widerstand,
 K Kompensationsschaltkreis, Th₁ Thermoelement
 des Tiegels oder Differentialthermoelement
 U Spannung einer 4,5 V-Batterie

Dieser Strom wird vorher mit der erforderlichen Genauigkeit mit dem Kompensationsapparat eingestellt. In diesem Kreis ist ein Galvanometer eingeschaltet und dieses Galvanometer zeigt auf Null, wenn die Spannungen von Thermoelement und Kompensationswiderstand R übereinstimmen. Mit anderen Worten wird mit der Spannung des Kompensationswiderstandes R die gewünschte Temperatur T_s als Sollwert vorgegeben, während die Spannung des Thermoelementes T_h die wirkliche Temperatur T_i , den Istwert, angibt.

Ist die Temperatur im Ofen zu hoch, so überwiegt die Spannung des Thermoelementes und das Galvanometer weicht nach rechts vom Nullpunkt ab. Ist die Temperatur zu niedrig, so wird das Galvanometer links vom Nullpunkt stehen.

Neben dieser genauen Meßanordnung benötigen wir außerdem noch ein Betätigungselement. Dieses Betätigungselement hat die Aufgabe, bei Erreichen des Sollwertes der Temperatur, also wenn das Galvanometer den Nullpunkt erreicht hat, den Regler umzuschalten. Dazu benötigen wir eine Photozelle. Diese Photozelle gibt einen sehr geringen Strom ab, wenn sie belichtet wird. Der Verstärker liefert einen wesentlich größeren Strom, mit dem man ein empfindliches Relais betreiben kann. Dieses empfindliche Relais kann nun wieder den größeren Strom eines zweiten Relais A schalten, das nun mit seinen robusten Kontakten a den Regelwiderstand R_2 kurzschließen kann.

Diese Anordnung ist ebenfalls ein Zweipunktregler. Ist die Temperatur des Ofens zu niedrig, so ist der Lichtfleck des Galvanometers links von der Photozelle und das Relais ist ausgeschaltet. In dem Moment wo das Galvanometer durch den Nullpunkt durchgeht, fällt das Licht auf die Photozelle und das Relais wird umgeschaltet. So schaltet man von höherer auf niedrigere Leistung um, und umgekehrt.

4. Aufbau des Galvanometerreglers

Der Fallbügelregler zeigt die Spannung des Thermoelementes im Ofen mit einem Drehspulinstrument an.

Für die feinere Regelung wird die Spannung des Thermoelementes mit der vorgegebenen Spannung des Kompensationswiderstandes verglichen und die Differenz mit einem Galvanometer angezeigt. So erhält man zunächst nur eine genauere und empfindlichere Anzeige der Temperatur des Ofens. Die Regelfunktion erhält man in folgender Weise: Im Abstand von ca. 1 m wird gegenüber dem Galvanometer eine Photozelle angebracht.

Das Licht einer Lampe (6 V, 30 W) wird mit dem Kondensor auf die Kante einer Kreisscheibe aus Blech konzentriert. Diese Kante wird über den Spiegel des Galvanometers

auf die Ebene der Photozelle reflektiert und dort scharf abgebildet. So erhält man dort eine scharfe Grenze zwischen Hell und Dunkel. Die Schattengrenze ist der Zeiger für die Anzeige der Spannungsdifferenz zwischen Thermoelement und Kompensationswiderstand, also auch für die Differenz vom Ist- und Sollwert der Ofentemperatur. Sobald der Istwert den Sollwert erreicht, wird die Photozelle verdunkelt. Dadurch vermindert sich der Strom durch die Photozelle. Diese geringe Änderung muß aber verstärkt werden um ein Relais schalten zu können.

a. Beleuchtung der Photozelle

Zur Beleuchtung dient die in Abb. 17 gezeigte Schaltung. Die Netzspannung wird mit einem Schalter s_1 an einen Transformator gelegt, der eine sekundäre Spannung von 6,3 V abgibt.

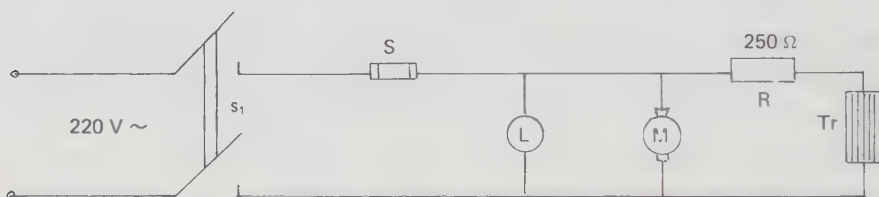


Abbildung 17 Spartransformator als Spannungsquelle für die Beleuchtung der Photozelle

s_1 Schalter, S Sicherung (flink, 0,8 A), L Glühlampe, M Motor (für den Kondensor), Tr Spartransformator (6,3 V, 5 A), R Widerstand

Der Strom geht über eine Sicherung von 0,8 A. Außerdem ist eine Lampe zwecks Anzeige parallel geschaltet. Der Strom geht außerdem über einen Vorschaltwiderstand R von 250 Ohm, um die sekundäre Spannung des Transformators etwas herabzusetzen und die Beleuchtungslampe etwas zu schonen. Außerdem wird die Netzspannung an einem Motor M angelegt. Dieser Motor M läßt die Blechkante rotieren. Sie ist als Scheibe ausgebildet, die auf der Achse des Motors exzentrisch angebracht wurde. Die Kante der Scheibe wird über den Spiegel des Galvanometers auf die Photozelle abgebildet und bedingt die Grenze zwischen Licht und Schatten. Die Rotation der Scheibe dient der nachfolgend noch näher zu erläuternden Linearisierung des Reglers.

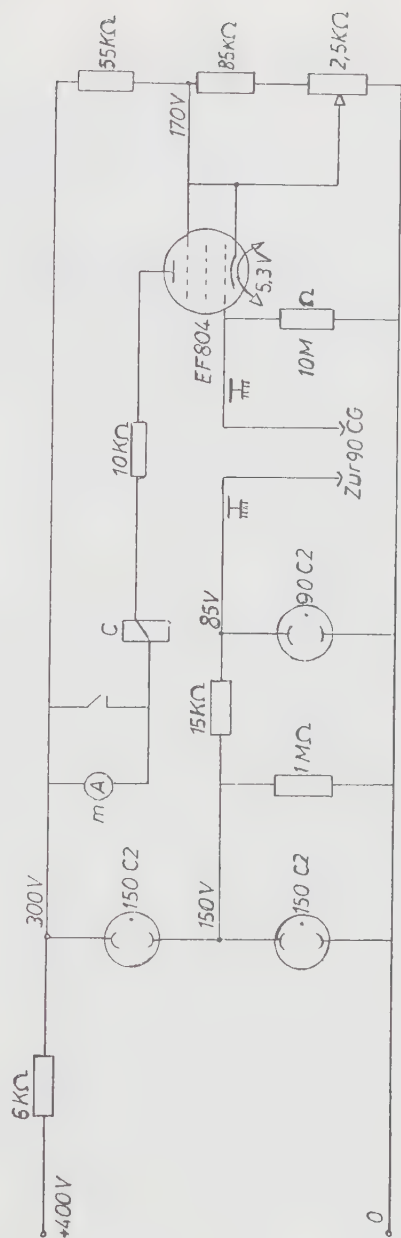
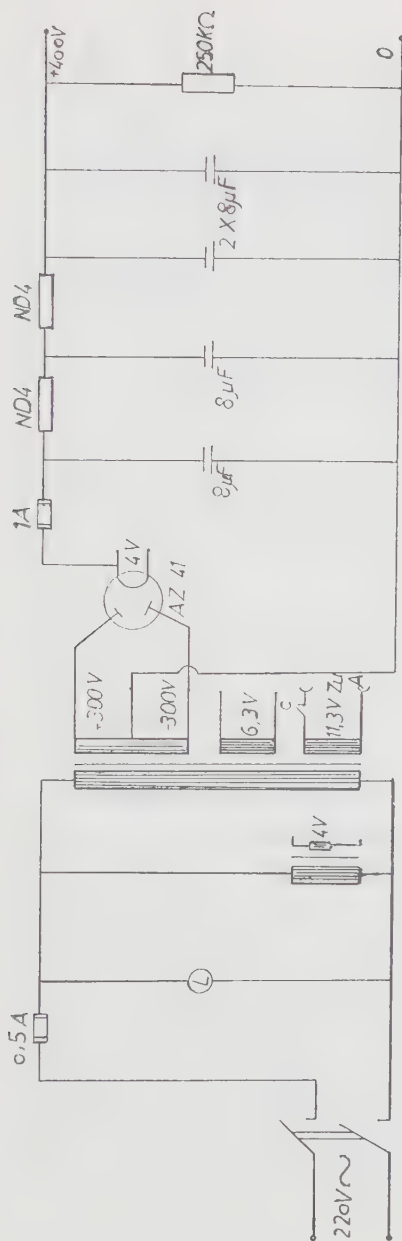


Abbildung 18 Photzellenverstärker

b. Photozellenverstärker

Die geringe Änderung des Photozellenstromes muß verstärkt werden. Dazu verwenden wir den in Abb. 18 gezeigten Verstärker. Die Netzspannung von 220 V wird über einen Schalter und eine Sicherung von 0,5 A an zwei Transformatoren gelegt. Der eine Transformator liefert die Heizspannung von 4 V für die Gleichrichterröhre AZ 41, während der andere Transformator die Anodenspannung von 2×300 V, eine weitere Heizspannung von 6,3 V und schließlich eine Spannung von 11,3 V für das Relais A liefert.

Parallel zu diesen Transformatoren wurde zur Anzeige eine Glühlampe L geschaltet.

Die Anodenspannung von 2×300 V wird gleichgerichtet mit der Gleichrichterröhre AZ 41, und geht von der Kathode über eine Sicherung von 1 A und eine Siebkette, aufgebaut aus zwei Drosseln und vier Elektrolytkondensatoren von jeweils 8 μ F. Damit erhält man eine Anodenspannung von 400 V, die an einen Belastungswiderstand von 250 K Ω geführt wird. Die Spannung von 400 V wird im unteren Teil der Zeichnung über einen Vorschaltwiderstand von 6 K Ω zwecks Stabilisierung an zwei hintereinander geschaltete Stabilisierungsröhren 150 C2 geschaltet, so daß man eine konstante Spannung von 300 V erhält. Die Spannung von 150 V zwischen beiden Röhren wird über einen weiteren Vorschaltwiderstand von 15 K Ω an eine weitere Stabilisationsröhre 90 C2 gelegt. Dort erhält man eine konstante Spannung von 85 V.

In dieser Weise ist diese zweite Spannung zweifach stabilisiert. Der vorgeschaltete Parallelwiderstand von 1 M Ω dient der Zündung der ersten beiden Stabilisationsröhren von je 150 V. Diese doppelte Stabilisierung wurde in die Schaltung neu eingeführt, insbesondere, weil die Photozelle 90 CG nur mit einer Maximalspannung von 90 V betrieben werden sollte. Das wird durch die zweifache Stabilisierung gesichert. Außerdem wird erreicht, daß die Störungen durch kurze Schwankungen in der Netzspannung an der Stabilisierungsschaltung aufgefangen werden und die Wirkungsweise des Reglers nicht stören können. Die Anodenspannung von 300 V geht einerseits an den ganz rechts gezeichneten Spannungsteiler mit den Widerständen von 65 K Ω , 85 K Ω und dem Potentiometer von 2,5 K Ω . Der Spannungsteiler soll die 300 V teilen und eine Spannung von 170 V für das Schirmgitter der Pentode EF 804 liefern. Das Potentiometer dient der Hochlegung der Kathode zur Erzeugung einer negativen Gitterspannung und der Einstellung des Anodenstromes.

Andererseits wird die Spannung von 300 V an der Anode gelegt über ein Milli-Ampere-meter und ein Relais C, sowie einen Anodenwiderstand von $10\text{ K}\Omega$.

Parallel zum Amperemeter ist ein Kontakt geschaltet, so daß man das Amperemeter zwecks Schonung kurzschließen kann. Die Photozelle 90 CG erhält über eine abgeschirmte Leitung die stabilisierte Spannung von 85 V.

Der Strom durch die Photozelle wird über eine ebenfalls abgeschirmte Leitung an das Gitter der Verstärkerröhre EF 804 zurückgeführt und erzeugt durch Spannungsabfall am Gitterwiderstand von $10\text{ M}\Omega$ eine Spannung am Gitter der EF 804. Diese Spannung ändert sich mit Beleuchtung der Photozelle und erzeugt eine verstärkte Änderung des Anodenstromes.

Mit Hilfe des Potentiometers von $2,5\text{ K}\Omega$ wird die Gitterspannung so einreguliert, daß das Relais bei Erhöhung des Anodenstromes anspricht, und beim Abfall dieses Anodenstromes auch seinerseits wieder abfällt.

Dieses Relais C betätigt seinerseits den Schalter c an der 11,3-V-Wicklung des Netztransformators, der das Relais A schaltet. Dieses Relais A findet man in Abb. 12 (S.27) eingezeichnet. Es betätigt seinerseits den Kontakt a, der den Vorschaltwiderstand R_2 kurzschließen kann.

In dieser Weise erhält man anstelle des relativ unempfindlichen Fallbügelreglers einen wesentlich empfindlicheren Regler, der potentiell eine bessere Regelung bewirken könnte. Trotzdem kommt aber eine bessere Regelung nicht zustande, weil diese Anordnung nach wie vor ein Zweipunktregler ist. In diesem Fall sind die Schwankungen des Istwertes nicht primär gegeben durch die Genauigkeit der Messung, sondern durch die Zeitkonstante und die Totzeit der Regelstrecke, d.h. des Ofens. Deshalb kann eine Verbesserung der Empfindlichkeit allein - Photozellenregler anstelle des Fallbügelreglers - die Güte der Reglung nicht weiter verbessern. Der erwähnte beherrschende Einfluß von Totzeit und Zeitkonstante des Ofens auf die Güte der Regelung kann man nur durch eine weitere Maßnahme ausschalten und zwar dadurch, daß man den Zweipunktregler in einen Proportionalregler (P-Regler) umwandelt. Das kann in verblüffend einfacher Weise durch eine sog. Linearisierung erfolgen, die wir in nachfolgendem Abschnitt beschreiben werden.

5. Die Linearisierung des Zweipunktreglers zu einem P-Regler ⁵⁾

Die höhere Genauigkeit der Kompensationsschaltung mit einem Galvanometer läßt sich also nur ausnützen, wenn der Zweipunktregler mit einer Linearisierung zu einem P-Regler verbessert wird. Diese Linearisierung läßt sich in einfacher Weise mit einfachen Mitteln erzielen.

Wir hatten bereits erwähnt, daß wir für die Anzeige des Istwertes eine scharfe Kante eines Schattens benötigen. Diese Kante erhält man durch Abbildung eines beleuchteten kreisförmigen Bleches auf die Ebene der Photozelle. Diese Blechscheibe wird exzentrisch auf die Achse eines Synchronmotors aufgesteckt. Sobald der Motor läuft, verschiebt sich dauernd die Kante, so daß die Anzeige des Istwertes mit einer bestimmten Amplitude A moduliert wird. D.h. die Kante zeigt nicht mehr die Lage des Istwertes T_i an, sondern schwankt zwischen einem höheren Wert $T_i + A$ und einem niedrigeren Wert $T_i - A$ dauernd hin und her.

Die Dauer einer Periode sei Z_p .

Der Regler schaltet von der oberen Leistung L_o auf die untere L_u um, sobald die Schattenkante auf die Photozelle trifft. Dort ist $T_i = T_s$.

Weil die Kante aber zwischen $T_i + A$ und $T_i - A$ pendelt, wird sie bereits ganz kurz diese Lage erreichen, wenn $T_i + A = T_s$ oder $T_i = T_s - A$ ist.

Es findet also bereits eine ganz kurze Umschaltung auf L_u statt, wenn T_i noch um A unter T_s liegt.

Wir bezeichnen die Differenz $d = T_s - T_i$ als Regelabweichung. Schaltvorgänge finden offenbar statt, wenn T_i zwischen $T_s - A$ und $T_s + A$ liegt, wenn also $-A \leq d \leq A$ gilt.

In diesem Intervall wird innerhalb der Periode Z_p die Leistung je nach Regelabweichung für einen kürzeren oder längeren Bruchteil Z_u von Z_p auf die niedrigere Leistung L_u umgeschaltet.

Die mittlere Leistung ist dann

$$\bar{L} = \frac{(Z_p - Z_u) L_o + Z_u \cdot L_u}{Z_p}$$

Für $T_i = T_s - A$ und $d = A$ ist $Z_u = 0$,

für $T_i = T_s$ und $d = 0$ ist $Z_u = Z_p/2$ und schließlich für

$T_i = T_s + A$ und $d = -A$ ist $Z_u = Z_p$.

Daraus folgt $Z_u = Z_p/2 \cdot (1-d/A)$ und für die mittlere Leistung

$$\bar{L} = \frac{L_o + L_u}{2} + (L_o - L_u) \cdot \frac{d}{2A}$$

Für $d = A$ ist $\bar{L} = L_o$, für $d = 0$ ist $\bar{L} = \frac{L_o + L_u}{2}$ und für $d = -A$ ist $\bar{L} = L_u$.

Man erhält also anstelle der abrupten Umschaltung von L_o auf L_u bei $T_i = T_s$ einen allmählichen Übergang von L_o auf L_u proportional der Regelabweichung d im Intervall von $T_s - A$ bis $T_s + A$.

Diese sog. Linearisierung des Zweipunktreglers zu einem P-Regler führt zu wesentlich geringeren Regelabweichungen, gestattet daher auch die Ausnützung der Meßgenauigkeit der Kompensationsschaltung und läßt sich außerdem mit wenig Aufwand realisieren.

6. Messung der Temperatur des Schmelztiegels

Die Temperatur im Schmelztiegel wird so gemessen, daß man die Spannung des Thermoelementes mittels eines Röhrenvoltmeters oder eines Kompensators bestimmt. Die Temperatur der kalten Lötstelle muß berücksichtigt werden, weil das Thermoelement nur die Differenz zwischen der heißen Lötstelle im Tiegel und der kalten Lötstelle im Eisbad angibt.

7. Messung der Temperaturdifferenz zwischen Schmelztiegel und Ausgleichskörper

Die Spannung vom Differentialthermoelement kann entweder mit dem Diesselhorst-kompensator und mit dem damit verbundenen Galvanometer gemessen werden, oder ebenfalls mit dem Röhrenvoltmeter.

Die Meßgenauigkeit ist aber gegeben durch die Schwankungen des Nullpunktes. Es ist also erforderlich, die Schwankungen der Temperatur des Ofens möglichst klein zu halten. Deshalb ist die Messung und Regelung der Temperatur des Ofens von entscheidender Bedeutung für die Güte der Apparatur.

V. Messungen

1. Herstellung der Proben

a. Zinn

Die Proben wurden aus Zinn (Merck, chem. rein, $M = 117,7$) in einer zylindrischen Gußform ($\varnothing 4,5-5$ mm, $h = 12-16$ mm) angefertigt. Das Schmelzgefäß besteht aus einem Glasrohr ($\varnothing 5$ mm, $h = 200$ mm). Darüber befindet sich eine Erweiterung, in der das Metall oder die Legierung geschmolzen werden kann. Beim Schmelzen bildet sich nämlich eine Oxidhaut, teils weil das Metall bereits Verunreinigungen enthält teils weil durch Reaktion mit doch nicht ganz sauberem Schutzgas sich noch weitere Oxide bilden. Sobald das Metall aber geschmolzen ist, läuft es in den darunter befindlichen Teil des Glasrohres. Dabei bleibt die Oxidhaut oben an dem Schmelzgefäß hängen. Die Anordnung wirkt wie der bekannte Zintltrichter (Abb. 15), der von Zintl für denselben Zweck entwickelt wurde. Nach diesem Verfahren erhalten die Proben eine saubere, blanke Oberfläche. Es wurde bei ca. 300°C unter Vakuum gearbeitet. Danach wurden die Proben auf die entsprechende Länge zugeschnitten, geschliffen und gewogen.

b. Antimon

Für die Herstellung der Proben - Antimon, Riedel - de Haen, chem. rein, $M = 121,76$ - wurde dasselbe Schmelzgefäß verwendet, mit dem Unterschied, daß hier Quarz anstelle von Glas benutzt wurde. Zur Verhinderung einer Oxidation, die bei ca. 700°C (Schmelzpunkt von Antimon ist 630°C) möglich ist, wurde unter Argon als Schutzgas gearbeitet.

c. Zinn-Antimon-Legierung

Die Legierung wurde in folgenden Zusammensetzungen hergestellt:

x_{Sb}	Gewicht in g		Molzahl in Mol	
	Sb	Sn	Sb	Sn
0,433	20	25,5181	0,16426	0,21498
0,450	20	23,8278	0,16426	0,20074
0,500	20	19,4977	0,16426	0,16426
0,525	20	17,6305	0,16426	0,14853
0,550	20	15,9521	0,16426	0,13439

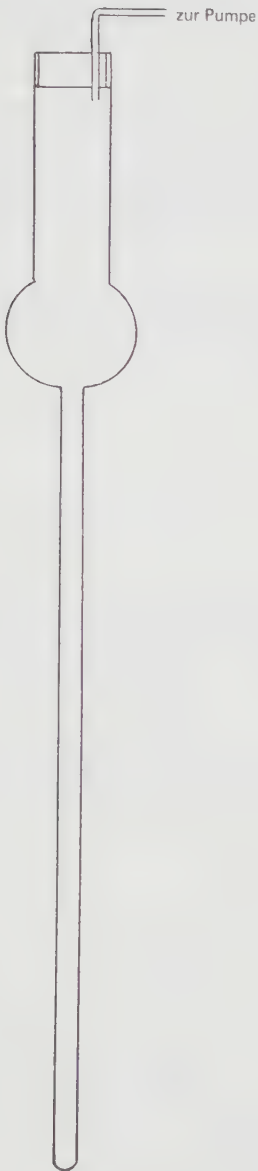
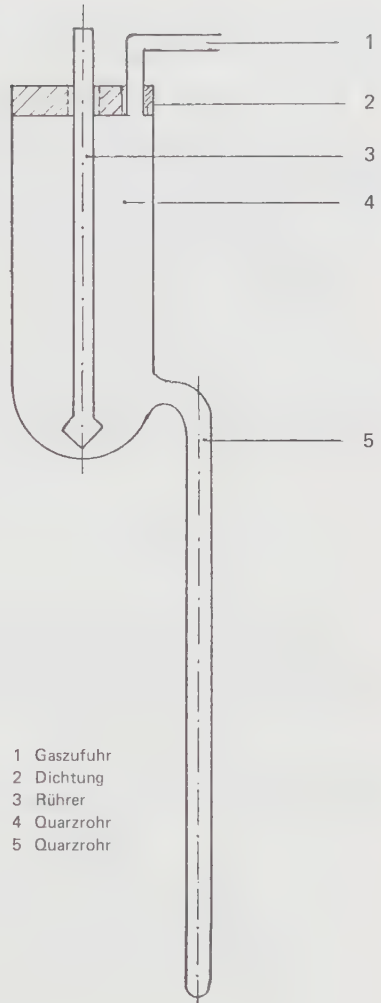


Abbildung 15
Zintltrichter für Umschmelzen



- 1 Gaszufuhr
- 2 Dichtung
- 3 Rührer
- 4 Quarzrohr
- 5 Quarzrohr

Abbildung 16
Umschmelzvorrichtung

Das Gemisch wurde in eine aus Quarz hergestellte Schmelzvorrichtung (Abb. 16) gegeben. Unter stetigem Rühren und unter Argon als Schutzgas wurde das Gemisch auf ca. 600°C erhitzt. Dabei schmilzt das Zinn und löst das Antimon. Danach wurde die Schmelzvorrichtung umgekippt. Dabei lief die geschmolzene Legierung in den unteren Teil der Schmelzvorrichtung. Die geschmolzene Legierung wurde abgeschreckt und zur Beseitigung von Inhomogenitäten getempert. Dabei wurden folgende Temperaturen und Zeiten vorgegeben: 6 Stunden bei 400°C , 6 Stunden bei 350°C , 48 Stunden bei 300°C und schließlich 192 Stunden bei 210°C .

Zum Tempern wurden die Proben in Ampullen gefüllt. Diese Ampullen wurden in andere Ampullen gegeben und letztere an der Pumpe abgeschmolzen.

2. Das System Zinn-Antimon

a. Das Zustandsdiagramm ²⁸⁾

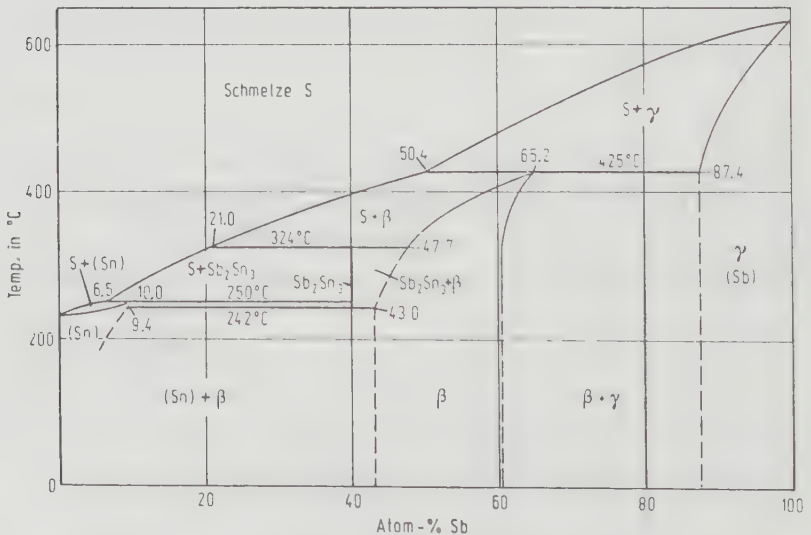


Abbildung 19 Zustandsdiagramm Sn - Sb

Das in Abb. 19 nach Predel und Schwermann ⁶⁾ wiedergegebene Zustandsdiagramm ist nach thermodynamischen und metallographischen Untersuchungen verschiedener Autoren ⁷⁻¹⁰⁾ aufgestellt worden.

Zusätzlich zu den bei Hansen und Anderko ¹¹⁾ dargestellten Phasen in dem Zinn-Antimon-Diagramm wird die bei 40 Atom-% Sb peritektisch gebildete und zwischen 324 und 242°C beständige Sb_2Sn_3 -Phase gefunden ⁶⁾. Dagegen wird die bei Hansen und Anderko ¹¹⁾ angegebene Strukturumwandlung der bei 425°C peritektisch gebildeten (Sn-Sb)- β -Phase (bei 320°C-325°C) nicht bestätigt.

Nach Krebs u.a. ¹²⁾ handelt es sich bei der oberhalb 325°C beständigen β -Form wahrscheinlich um eine NaCl-Struktur, die unterhalb dieser Temperatur rhomboedrisch verzerrt ist (β' -Form). Die β -Phase enthält am peritektischen Punkt 64,4 Atom-% Sb, die β' -Form soll zwischen 42 und 58 Atom-% Sb liegen ^{13, 14)}.

b. Untersuchung der Legierung

Zur Bestimmung der Bildungswärme in der β -Phase im System Zinn-Antimon wurde die Legierung in fünf verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt. Die intermediäre β -Phase kristallisiert in einer rhomboedrisch verzerrten NaCl-Struktur, deren Achsenwinkel sehr nahe bei 90° liegt.

Wir haben uns von der Homogenität der β -Phase bei den fünf verschiedenen Zusammensetzungen mittels Röntgenaufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren überzeugt. Die Gitterkonstante wird nach folgender Formel ermittelt:

$$a = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \vartheta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Dabei bedeuten

λ die Wellenlänge von $\text{CuK}\alpha_1$, 1,5405 Å

a die Gitterkonstante

h, k, l die Miller'schen Indizes

Die Linien werden bei den Kombinationen von Miller'schen Indizes gefunden, die in den Tabellen von S. Barrett, Structure of Metals (1952), S. 642 für Reflexion an B1-Phasen angegeben sind.

Die Formeln für B1-Phasen können also trotz der geringen Verzerrung des Gitters angewandt werden. Die so ermittelten Gitterkonstanten sind in Tabelle 6 zusammen mit Literaturwerten dargestellt.

3. Die Kalorimetergleichung

Die Kalorimetergleichung 1. Ordnung lautet:

$$dQ = L \cdot dZ = W \cdot dT_C + K \cdot (T_C - T_O) \cdot dZ$$

Darin bedeuten Q die Wärmemenge in Joule, L die Leistung in Watt, Z die Zeit in Sekunden und W der Wasserwert des Kalorimeters. T_C ist die Temperatur des Kalorimeters, K die Wärmeaustauschkonstante in W/Grad und T_O die Temperatur des Thermostaten.

Wasserwert W und Wärmeaustauschkonstante K sind temperaturabhängig. Insbesondere darf K nur dann als konstant angesehen werden, wenn sich T_C und T_O nur innerhalb von ca. 10 K ändern. Unser Kalorimeter arbeitet mit konstanter Temperatur T_O des Thermostaten (isoperibol). Eine Reaktionswärme wird T_C ändern.

Durch Wärmeaustausch wird aber T_C sich wieder T_O angleichen, so daß nach der Messung das Kalorimeter wieder die Anfangstemperatur angenommen hat. Dieses Wärme-strömungsverfahren wird als quasiisotherm bezeichnet, weil das Kalorimeter seine Temperatur nur vorübergehend ändert. Die im Kalorimeter erzeugte Wärme Q erhält man als Integral

$$Q = \int_{Z_1}^{Z_2} K(T_C - T_O) \cdot dZ = K \int (T_C - T_O) dt.$$

Die Konstante K wird aus einer Eichung mit der bekannten Enthalpie des Zinns bestimmt. Der Wasserwert muß bei diesem Verfahren nicht bestimmt werden.

4. Ausführung der Messungen

Das quasiisotherme Verfahren wird in folgender Weise verwirklicht:

Das Kalorimeter befindet sich in einem Thermostaten konstanter Temperatur. Es ist also ein isoperiboles Kalorimeter.

Vor der Messung muß man abwarten, bis sich Kalorimeter und Thermostat im Gleichgewicht befinden, es dürfen sich also die Temperaturen nicht mehr ändern. Anschließend wird die scheinbare Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat etwa zehnmal beobachtet und daraus der Mittelwert gebildet, der als Nullpunkt der Vorperiode gelten soll. Nach Beendigung der Vorperiode und Bestimmung des Nullpunktes wird die Reaktion in Gang gebracht. In unserem Fall bedeutet das den Einwurf der Probe, sei es zur Eichung, sei es zur Messung. Der Einwurf der Probe bewirkt eine Änderung der Temperatur des Kalorimeters gegenüber dem Thermostaten. Bei Einwurf eines kalten Metalles, wie in unserem Fall ein Stück Zinn, wird sich das Kalorimeter abkühlen bis das Kalorimeter allmählich wieder die Temperatur des Thermostaten annimmt. Das Ende des Versuches ist also erreicht, sobald sich wieder das Thermische Gleichgewicht zwischen Kalorimeter und Thermostaten eingestellt hat. Das wird dadurch festgestellt, daß sich die Temperaturen nicht mehr einsinnig ändern, sondern nur noch Schwankungen um einen Mittelwert ausführen. In dieser Nachperiode werden ebenfalls zehn Beobachtungen des Nullpunktes ausgeführt und der Nullpunkt als Mittelwert aus zehn Beobachtungen berechnet. Anschließend bilden wir den Mittelwert aus den Nullpunkten von Vor- und Nachperiode.

Die Differenz zwischen Nullpunkten von Vor- und Nachperiode darf natürlich nicht zu groß sein. Sie betrug im Mittel 0,1 %. Als maximale Differenz wurde 0,2 % beobachtet. Dazu betrachten wir Abb. 20.

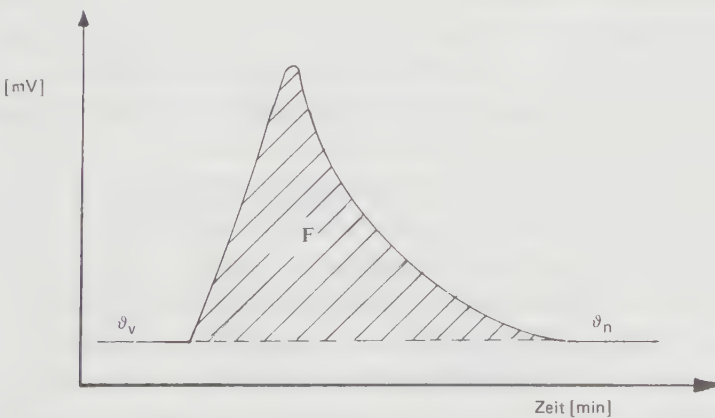


Abbildung 20 Ausgleichsfläche

$$dQ = K \int_0^n (\vartheta - \overline{\vartheta_v}) dZ = K \cdot F \quad K = Q/F$$

Anfangs ist die Temperaturdifferenz zwischen Thermostat und Kalorimeter konstant $= \vartheta_v = (T_c - T_0)_v$. Nach Einleitung der Reaktion wird diese Temperaturdifferenz größer oder kleiner werden, sich allmählich wieder ausgleichen und schließlich auf den angenähert gleichen Wert ϑ_n konvergieren.

Behalten wir jetzt in der Kalorimetergleichung $dQ = k \cdot (\vartheta - \bar{\vartheta}_v) \cdot dZ$, dann bedeutet darin $\bar{\vartheta}_v$ der Mittelwert aus dem Nullpunkt der Vorperiode ϑ_v und dem Nullpunkt der Nachperiode ϑ_n . Die gesamte Wärmemenge Q ergibt sich offenbar aus K multipliziert mit dem Integral über $(\vartheta - \bar{\vartheta}_v) \cdot dZ$ oder $= K \cdot F$, wenn wir mit F das Integral als Fläche unter der Kurve bezeichnen. Messen wir eine Reaktion mit bekannter Wärmemenge, dann ist Q bekannt und das Integral F läßt sich aus dem Ablauf des Versuches ermitteln. Dann ist die unbekannte Wärmeaustauschkonstante K gegeben durch Q dividiert mit F , gemäß $Q = K \cdot F$ oder $K = Q/F$.

Natürlich muß man diesen Versuch mehrfach wiederholen und den Wert von K als Mittelwert aus mehreren Beobachtungen bestimmen. Bei der eigentlichen Messung verfahren wir ganz ähnlich, nur wird aus der anfallenden Fläche F die Wärmemenge durch Multiplikation mit dem aus der Eichung bekannten Faktor φ bestimmt.

Den Verlauf und die Auswertung einer Messung zeigt Tabelle 25. In der Vorperiode wird die Spannung des Differentialthermoelementes als relatives Maß für die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat zehnmal abgelesen. In der Vorperiode darf diese Spannung keinen einsinnigen Gang mehr aufweisen, sondern sollte möglichst wenig um einen Mittelwert schwanken. Aus diesen zehn Beobachtungen bilden wir später den Mittelwert der Spannung in der Vorperiode. Nach der letzten Ablesung in der Vorperiode wird die Reaktion durch den Einwurf der Probe gestartet. Wir notieren weiterhin äquidistant die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat, gegeben durch die jetzt variablen Spannungen des Differentialthermoelementes.

Am Ende des Versuchs erhalten wir wieder angenähert dieselben Werte wie in der Vorperiode und bestimmen dann in der Nachperiode ebenfalls aus zehn Ablesungen den Nullpunkt ϑ_n der Nachperiode. Jetzt können wir den Mittelwert aus ϑ_v und ϑ_n bilden und subtrahieren diesen Mittelwert von allen Ablesungen der Hauptperiode. Das gibt uns die Abweichungen der Temperaturen des Kalorimeters gegenüber dem Nullpunkt von Vor- und Nachperiode. Diese reduzierten Ablesungen integrieren wir mit der Trapezregel, d.h. die Summe der ersten und der letzten Ablesung wird gebildet und durch 2 dividiert. Alle dazwischen liegenden Ablesungen werden ganz einfach addiert. Diese Summe ist die gesuchte Fläche.

Die Beziehung zwischen Fläche und Wärmemenge wird durch eine besondere Eichung bestimmt. Zur Eichung verwendet man Zinn, das in das Kalorimeter eingeworfen wird. Aus dem bekannten Wärmehalt des Zinns erfolgt die Eichung des Kalorimeters.

5. Ermittlung der mittleren molaren und partiellen molaren Bildungswärmen im System Zinn-Antimon

1. Erläuterung der Formeln und Symbole

Die Bildungswärmen werden aus Enthalpien und Mischungswärmen berechnet. Aus der funktionellen Abhängigkeit der Bildungswärme vom Molenbruch x_2 des Antimons $h^F = h^F(x_2)$ lassen sich die beiden partiellen Bildungswärmen h_1^F und h_2^F berechnen. Die benötigten Formeln und Symbole werden nachfolgend zusammengestellt und erläutert.

a. Die partiellen Größen

Jede beliebige extensive Größe ist eine Funktion der Molzahlen n_i aller c -Komponenten gemäß

$$Y = Y(T, p, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (5.1)$$

Da jede extensive Größe eine homogene Funktion ersten Grades ihrer c Molzahlen ist, gilt

$$Y = n_1 \cdot (\partial Y / \partial n_1)_{T, p, n_l} + n_2 \cdot (\partial Y / \partial n_2)_{T, p, n_l} + \dots + n_c \cdot (\partial Y / \partial n_c)_{T, p, n_l} \quad (5.2)$$

Zur Abkürzung wird eine partielle molare Größe

$$y_i = (\partial Y / \partial n_i)_{T, p, n_l} \quad (5.3)$$

definiert. Somit erhält man anstelle von (5.2) für Y folgende Formel

$$Y = n_1 y_1 + n_2 y_2 + \dots + n_c y_c \quad (5.4)$$

$$Y = \sum_i n_i \cdot y_i \quad (5.5)$$

Experimentell werden eigentlich nur mittlere molare Größen

$$y = Y/n \quad (5.6)$$

bestimmt. Man erhält sie aus Y durch Division mit der Gesamtmolzahl

$n = \sum n_i$ gemäß

$$y = x_1 \cdot y_1 + x_2 \cdot y_2 + \dots \cdot x_c y_c \quad \text{oder} \quad y = \sum x_i y_i \quad (5.7)$$

Dabei treten als neue Variable die Molenbrüche $x_i = n_i/n$ auf.

$$\text{Wegen} \quad \sum x_i = 1 \quad (5.8)$$

sind nur $(c-1)$ Molenbrüche unabhängige Variable.

Man kann deshalb einen beliebigen Molenbruch x_a gemäß

$$x_a = 1 - \sum_i^{(a)} x_i \quad (5.9)$$

als abhängige Variable eliminieren.

Der Index (a) bedeutet, daß das Glied mit dem Index a bei dem Summieren ausgeschlossen wird. Damit erhält man anstelle von (5.7) folgende unsymmetrische Formel

$$y = y_a + \sum_i^{(a)} x_i (y_i - y_a) \quad (5.10)$$

Differenzieren wir jetzt (5.4) oder (5.5) nach einer bestimmten beliebigen Molzahl n_K , so erhalten wir

$$\sum_i n_i \cdot (\partial y_i / \partial n_K)_{T,p,n_l} = 0 \quad (5.11)$$

Mittels weiterer Umformungen erhält man schließlich

$$\sum_i n_i dy_i = 0 \quad \text{oder} \quad \sum_i x_i dy_i = 0 \quad (5.12)$$

Differenziert man jetzt (5.7) gemäß

$$dy = \sum_i y_i dx_i + \sum_i x_i dy_i, \text{ so folgt aus (5.12)}$$

$$dy = \sum_i y_i dx_i \quad (5.13)$$

Schließlich muß man dx_a eliminieren gemäß

$$\sum_i dx_i = 0 \quad dx_a = -\sum_i^{(a)} dx_i \quad (5.14)$$

und man erhält die unsymmetrische Formel

$$dy = \sum_i^{(a)} (y_i - y_a) \cdot dx_i \quad (5.15)$$

Werden jetzt (c-2) Variable konstant gehalten gemäß

$dx_1 = 0, 1 \neq a, 1 \neq k$ und wird nur x_k um dx_k geändert, so erhält man aus (5.15)

$$(\partial y / \partial x_k)_{T,p,x_1} = y_k - y_a \quad (5.16)$$

Wird nun (5.16) in (5.10) eingesetzt, so erhält man

$$y_a = y - \sum_i^{(a)} x_i (\partial y / \partial x_i)_{T,p,x_1} \quad (5.17)$$

Für die (c-1) partiellen molaren Größen erhält man mittels (5.16)

$$y_k = y - \sum_i^{(a)} x_i (\partial y / \partial x_i) + (\partial y / \partial x_k) \quad (5.18)$$

T, p und x_1 sind hier konstant zu halten. Der allgemeine Zusammenhang für die partiellen Größen lautet dann

$$y_k = y - \sum_i^{(a)} (x_i - \delta_{ki}) \cdot (\partial y / \partial x_i)_{T,p,x_1} \quad (5.19)$$

Dabei bedeuten a der Index des abhängigen Molenbruchs und δ_{ki} das Kronecker Symbol

$$(\delta_{ki} = 1, k = i, \delta_{ki} = 0, k \neq i).$$

Für $x_1 = 1$ folgt aus (5.19) $y = y_1$, d.h. im Grenzfall der reinen Komponente wird jede partielle molare Größe y_i gleich der mittleren molaren Größe y .

Für binäre Systeme erhält man die einfachere Formel

$$y_k = y - (x_i - \delta_{ki}) \cdot dy/dx_i \quad (5.20)$$

In der Regel arbeitet man mit $x_i = x_2$ und $x_a = x_1$.

Dann erhält man

$$dy/dx_2 = y_2 - y_1 \quad (5.21)$$

Daraus folgt die relative Lage von y_1 und y_2 gemäß

$$dy/dx_2 > 0; y_2 > y_1 \quad \text{und} \quad dy/dx_2 < 0; y_2 < y_1 \quad (5.22)$$

Die partiellen molaren Größen erhält man aus (5.20) gemäß

$$y_1 = y - x_2 \cdot dy/dx_2 \quad \text{und} \quad y_2 = y - (x_2 - 1) \cdot dy/dx_2 \quad (5.23)$$

Die Kurven von y , y_1 und y_2 schneiden sich in Extremwerten von y .

Wegen der sog. Gibbs-Duhem-Beziehung (5.12)

$$(1 - x_2) \cdot (dy_1/dx_2) + x_2 \cdot (dy_2/dx_2) = 0$$

Weisen die Kurven y_1 und y_2 immer Neigungen mit entgegengesetzten Vorzeichen auf.

Die vorstehenden Beziehungen gelten für jede extensive Größe Y . Für die nachfolgenden Auswertungen müssen wir außerdem noch Mischungs-, Lösungs- und Bildungsgrößen y^M , y^L und y^F definieren.

b. Mischungs-, Lösungs- und Bildungsgrößen

Von jeder extensiven Größe Y können wir bei gegebenem T und p die molaren Größen y_i^o für jede der c -Komponenten der Mischphase experimentell bestimmen. Daraus läßt sich immer eine additive Größe y^A für die Mischphase berechnen gemäß

$$y^A = \sum x_i y_i^o = y_a^o + \sum^{(a)} (y_i^o - y_a^o) \cdot x_i.$$

Der wirkliche Verlauf von y in der Mischphase wird mehr oder weniger von y^A abweichen. Dabei müssen folgende drei Fälle unterschieden werden:

1. Mischungsgröße y^M

Sind alle c -Komponenten flüssig, dann gibt es einen stetigen Übergang von y zu allen Randwerten y_i^o der reinen Komponenten gemäß

$\lim_{x_i \rightarrow 1} y = y_i^o$ für alle Komponenten. Die Hyperfläche y geht also durch alle Randwerte y_i^o .

Die Differenz $y^M = y - y^A$ bezeichnen wir als Mischungsgröße.

Es gilt für alle Komponenten:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} y^M = 0$$

Im festen Zustand müssen alle Komponenten dieselbe Struktur aufweisen.

2. Lösungsgröße y^L

Sind eine oder mehrere Komponenten fest, so kann die Größe y in der Mischphase für $x_i \rightarrow 1$ bei diesen Komponenten nicht auf die gemessenen Gleichgewichtswerte y_i^0 konvergieren. Das gilt auch für feste Systeme, wenn diese Komponenten abweichende Strukturen aufweisen.

In derartigen Fällen zerfallen die Komponenten in zwei Kategorien gemäß

A. Für $l < c$ Komponenten (Lösungsmittel) gilt

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} y = y_i^0$$

B. Für $s = (c - l)$ Komponenten gilt

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} y = y_i^\ominus (\ominus: \text{Standard}), \quad y_i^\ominus \neq y_i^0$$

Das sind die gelösten Substanzen.

Als Differenz gegen y^A erhalten wir eine Lösungsgröße

$$y^L = y - y^A$$

mit den Eigenschaften:

A. Für die l Lösungsmittel $\lim_{x_i \rightarrow 1} y^L = 0$.

B. Für die s gelösten Substanzen $\lim_{x_i \rightarrow 1} y^L = y_i^\ominus - y_i^0 \neq 0$.

$y_i^\ominus$ kann nur angenähert aus Extrapolation bestimmt werden.

3. Bildungsgröße y^F

Im festen Zustand kann eine intermediäre Phase eine andere Struktur als die Komponenten aufweisen.

In diesem Fall ist für alle $x_i \rightarrow 1$ $\lim y = y_i^\ominus$, und $y^F = y - y^A$ eine Bildungsgröße mit der Eigenschaft $\lim_{x_i \rightarrow 1} y^F = y_i^\ominus - y_i^0 \neq 0$, wobei $y_i^\ominus$ nicht meßbar ist.

Bei den vorgesehenen Meßtemperaturen sind Sn, Sb und die Mischphase fest, aber von verschiedenen Strukturen. Deshalb bestimmen wir die Bildungsenthalpien mit den unter 1-3 angegebenen Eigenschaften.

2. Beziehung zwischen Mischungs-, Lösungs- und Bildungswärmen

Jede Reaktion ist durch eine stöchiometrische Gleichung gegeben

$$v_1 R_1 + v_2 R_2 + \dots + v_i R_i = 0. \quad (5.2.1)$$

Die R_i sind die Reaktionspartner, die v_i die stöchiometrischen Zahlen. Sie sind negativ für die Ausgangssubstanzen und positiv für die Endprodukte.

Bei jeder Reaktion ändert sich jede extensive Größe Y mit der Reaktionslaufzahl gemäß

$$(\partial Y / \partial \xi)_{T,p} = \sum v_i y_i \quad (5.2.2)$$

Dabei bedeuten die y_i die partiellen Größen gemäß

$$y_i = (\partial Y / \partial n_i)_{T,p,n_1} \quad (5.2.3)$$

Bei reinen Substanzen sind sie identisch mit der molaren Größe y_i^0 der betreffenden Substanz.

Speziell im Fall der Enthalpie H ist die Reaktionsenthalpie gegeben durch

$$h_{T,p} = (\partial H / \partial \xi)_{T,p} = \sum v_i h_i \quad (5.2.4)$$

Die sogenannte Bildungswärme ist der Sonderfall der Reaktionswärme, bei Bildung der betreffenden Substanz aus den Elementen.

Im Falle des Systems Zinn-Antimon also gemäß

$$-(1-x_2) \cdot \text{Sn}(s, T_0) - x_2 \cdot \text{Sb}(s, T_0) + \text{Sn}_{1-x_2} \text{Sb}_{x_2}(s, T_0) = 0. \quad (5.2.5)$$

Ist die Bildungswärme also

$$h^F = -(1-x_2) \cdot h_1(T_0) - x_2 \cdot h_2(T_0) + h_3(T_0) \quad (5.2.6)$$

wenn die Indizes 1, 2 und 3 das Zinn, das Antimon und die Legierung bezeichnen.

Die ersten beiden Glieder der rechten Seite bedeuten den additiven Anteil h^A . Diese Reaktion läßt sich aber nicht messen, weil sie nicht abläuft. Man muß einen geeigneten Umweg finden. Dazu betrachtet man Zinn und Antimon bei der höheren Temperatur T_1 ,

bei der Zinn flüssig und Antimon noch fest sei.

Bei T_1 könnte man also die Lösungswärme des Antimons im flüssigen Zustand bestimmen gemäß

$$-(1-x_2) \cdot \text{Sn}(l, T_1) - x_2 \cdot \text{Sb}(S, T_1) + \text{Sn}_{1-x_2}\text{Sb}_{x_2}(l, T_1) = 0 \quad (5.2.7)$$

und

$$h^L = -(1-x_2) \cdot h_1(T_1) - x_2 \cdot h_2(T_1) + h_3(T_1). \quad (5.2.8)$$

Für die Differenz von (5.2.8) und (5.2.6) erhält man jetzt

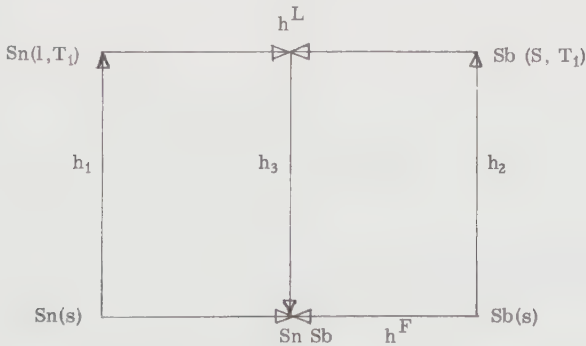
$$h^I - h^F = -(1-x_2) \left(h_1(T_1) - h_1(T_0) \right) - x_2 \left(h_2(T_1) - h_2(T_0) \right) + \left(h_3(T_1) - h_3(T_0) \right) \quad (5.2.9)$$

Außer der gesuchten Bildungswärme h^F sind alle Größen in dieser Gleichung meßbar.

Es ist h^L die von Nickel ¹⁶⁾ bereits bestimmte Lösungswärme, und $h_1(T_1) - h_1(T_0)$ und $h_2(T_1) - h_2(T_0)$ die aus Tabelle 17 bekannte Enthalpiedifferenz der beiden Substanzen.

Schließlich kann man $h_3(T_1) - h_3(T_0)$ kalorimetrisch bestimmen.

Die Prozedur wird in folgendem Schema veranschaulicht



Der nichtmeßbare Prozeß der Bildungswärme im System Zinn-Antimon aus festem Zinn und Antimon bei T_0 wird ersetzt durch

1. Erwärmen von Zinn und Antimon auf T_1 ,
2. Messung der Lösungswärme bei T_1 ,
3. Messung der Enthalpiedifferenz der Mischphase zwischen T_1 und T_0 .

In dieser Weise wird die Bildungswärme bei fünf verschiedenen Molenbrüchen x_2 bestimmt. Daraus läßt sich h^F als Funktion von x_2 berechnen.

Mit den allgemeinen Formeln für molare Größen y , y_1 und y_2 erhält man speziell für die partiellen Bildungswärmen

$$h_1^F = h^F - x_2 \cdot (dh^F/dx_2)_{T,p} \quad (5.2.10)$$

$$h_2^F = h^F - (x_2-1) \cdot (dh^F/dx_2)_{T,p} \quad (5.2.11)$$

wenn die Indizes 1,2 das Zinn und das Antimon bedeuten. Dazu muß man aus den fünf Werten der Bildungswärme bei fünf verschiedenen Molenbrüchen x_2 eine Formel für h^F als Funktion von x_2 berechnen und die in den vorstehenden Formeln angegebene Beziehung ausführen.

VI. Meßergebnisse

1. Die Wärmeinhalte

a. Wärmeinhalt des Zinns

Die Probe wird bei der Temperatur T_0 in das Kalorimeter bei der Temperatur T_1 eingeworfen. Dabei wird dem Kalorimeter die Enthalpiedifferenz

$$h(\text{Probe}) = h(T_0) - h(T_1) \text{ pro Mol zugeführt.}$$

Ist die Molzahl n_1 , so wird die extensive Enthalpie $H = n_1 \cdot h(\text{Probe})$ zugeführt. Die Werte für ein Mol bei T_0 und T_1 sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt.

b. Wärmeinhalt des Antimons

Für die molare Enthalpie des Antimons gilt

$$h(T) = 5,34 T + 1,07 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1687 (\pm 1,0\%, 298-903 \text{ K})^{15)}$$

Die Werte für 1 Mol bei T_0 und T_1 sind in den Tabellen 9 und 14 angegeben.

2. Eichfaktor

Zum Eichen des Kalorimeters wurde die Einwurfmethode ("drop calorimetry") verwendet. Die vier Proben des Zinns werden gewogen und daraus die Molzahl bestimmt. Aus der Temperatur T_0 der Probe und des Kalorimeters T_1 wurden jeweils die molare Enthalpie h_0 und h_1 sowie die Differenz Δh berechnet.

Durch Multiplikation mit der Molzahl folgt die extensive Enthalpiedifferenz ΔH .

Die Fläche wird bei jeder Messung gemäß (VI.4) berechnet. Daraus folgt die Bestimmung des Eichfaktors gemäß

$$\varphi = H_{\text{Probe}}/F$$

Die Messungen sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengefaßt. Man erhält $\varphi = 85,50 \pm 0,5 \text{ [J/mV} \cdot \text{min]}$ mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung $m_E = 1,6 \%$.

Für die Nacheichung erhält man

$\overline{\varphi} = 85,15 \pm 0,26 \text{ [J/mV} \cdot \text{min]}$ mit einem mittleren Fehler der einzelnen Messung $m_E = 0,3 \%$.

3. Lösungswärmen

Die Lösungswärme des festen Antimons in flüssigem Zinn wurde bereits von Nickel ¹⁶⁾ bei $t_c = 330 \text{ K}$, 405 K und 602 K kalorimetrisch bestimmt. Die Formeln wurden auf die hier benützten Temperaturen umgerechnet gemäß

$$T = 796 \text{ K}$$

$$I_{12}^L = 16689 x_2 + 7594 x_2^2 + 26030 x_2^3 + 15331 x_2^4, \quad (5.3.1)$$

$$T = 768 \text{ K}$$

$$I_{12}^L = 16327 x_2 + 7188 x_2^2 + 24003 x_2^3 + 13320 x_2^4, \quad (5.3.2)$$

Die Lösungswärme folgt gemäß

$$h^L = x_2 \cdot I_{12}^L \quad (5.3.3)$$

Man erhält bei den Molenbrüchen unserer Legierung folgende Lösungswärmen in J/g-At

x_2	0,433	0,450	0,500	0,525	0,550
$h^L(796)$	7377	7716	8742	9270	9810
$h^L(768)$	7203	7533	8535	9052	9580

4. Die mittleren molaren und partiellen molaren Bildungswärmen

In den Tabellen 9-18 werden die benötigten Daten zur Berechnung der Bildungswärmen zusammengefaßt.

Durch Multiplikation des mittleren Eichfaktors

$$\bar{\varphi} = 85,5 \text{ in J/mV} \cdot \text{min bei } T_0 = 484,9 \text{ K}$$

oder

$\bar{\varphi} = 85,15 \text{ J/mV} \cdot \text{min bei } T_0 = 298,2 \text{ K}$ mit der Fläche F erhält man den Wärmeinhalt der Probe H^K . Division von H^K mit der betr. Molzahl der Probe ergibt h^K in J/g-At.

Schließlich erhält man die Bildungswärme, indem man die Summe von h^L ,

$(1-x_2) \cdot \Delta h_2$ und $x_2 \cdot \Delta h_2$ von h^K subtrahiert gemäß

$$h^F = (1-x_2) \cdot \Delta h_1 + x_2 \cdot \Delta h_2 + h^L - h^K. \quad (VI.4.1)$$

Einige Messungen zeigten Abweichungen vom Mittelwert weit außerhalb der Fehlergrenze. Vermutlich war bei diesen Messungen die Probe beim Einwurf in eine ungünstige Lage geraten und dadurch der Wärmeaustausch gestört. Diese Werte werden in den Tabellen eingeklammert mitgeteilt, aber nicht bei der Auswertung berücksichtigt.

In den Tabellen 19 und 20 werden die Meßwerte der Bildungswärme verglichen mit den berechneten Werten zusammengestellt.

Die partiellen molaren Bildungswärmen findet man in den Tabellen 21 und 22 zusammengefaßt.

5. Kurvenverlauf

Aus den Daten der Tabellen 19 und 20 lassen sich folgende Formeln für den Verlauf der Bildungswärmen berechnen

$$h^F = -5,642 - 3,970 x_2 + 18,14 x_2^2 \text{ für } t_c = 210 \text{ K} \quad (5.1)$$

und

$$h^F = -5,387 - 3,606 x_2 + 17,12 x_2^2 \text{ für } t_c = 25 \text{ K} \quad (5.2)$$

Daraus wurden die Formeln der beiden partiellen Bildungswärmen berechnet gemäß

$$h_1^F = -5,642 - 18,14 x_2^2 \text{ für } t_c = 210 \text{ K} \quad (5.3)$$

$$h_2^F = +8,527 - 18,14 (x_2-1)^2 \text{ für } t_c = 210 \text{ K} \quad (5.4)$$

und für $t_c = 25 \text{ K}$

$$h_1^F = -5,385 - 17,12 x_2^2 \quad (5.5)$$

$$h_2^F = +8,13 - 17,12 (x_2-1)^2 \quad (5.6)$$

Mit diesen Formeln werden die in den Tabellen 23 und 24 angegebenen Werte von h^F , h_1^F und h_2^F zwischen $x_2 = 0,4$ und $x_2 = 0,6$ berechnet und der Verlauf der Kurven in den Abbildungen 21 und 22 dargestellt.

Die Bildungswärme wird mit höheren Molenbrüchen des Antimons positiver. Deshalb ist die partielle Bildungswärme des Antimons positiv und die des Zinns negativ. Die Bildungswärme ändert sich offenbar geringfügig mit der Temperatur.

Abbildung 21 KURVENVERLAUF DER INTEGRALEN UND PARTIELLEN

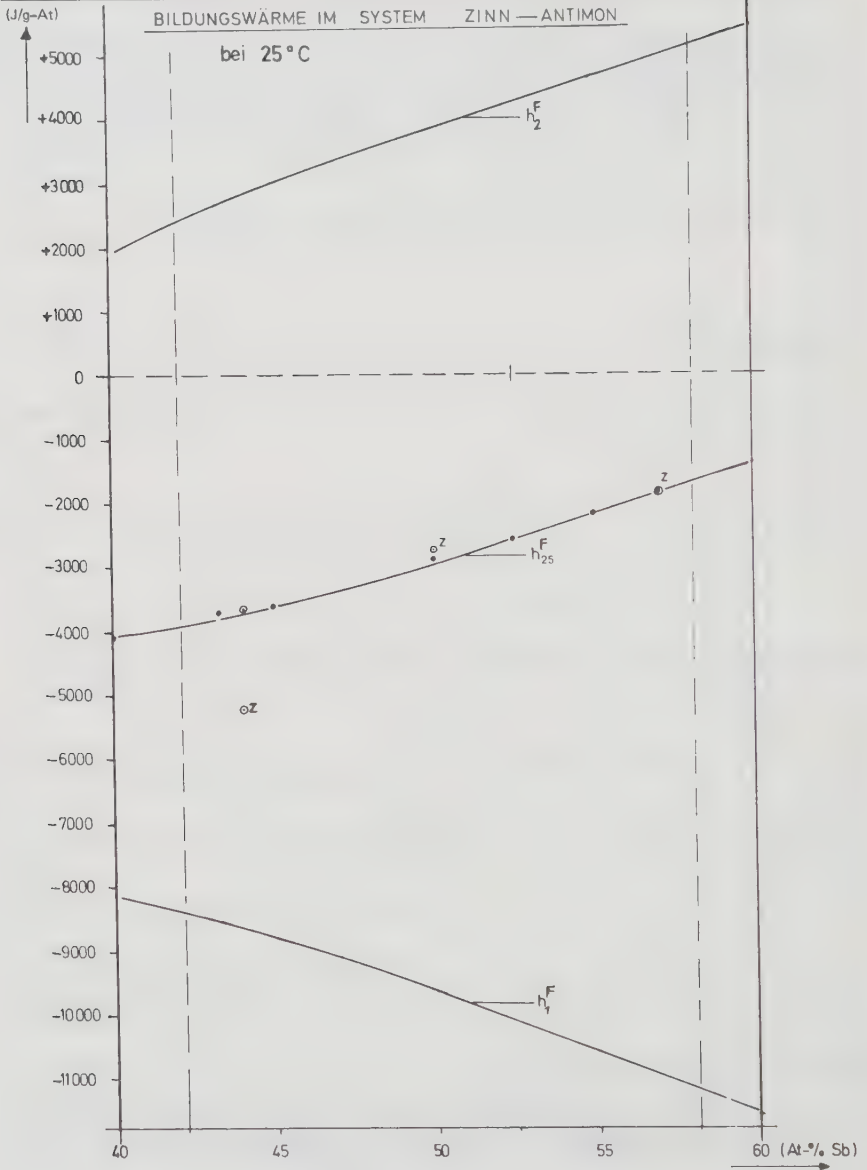
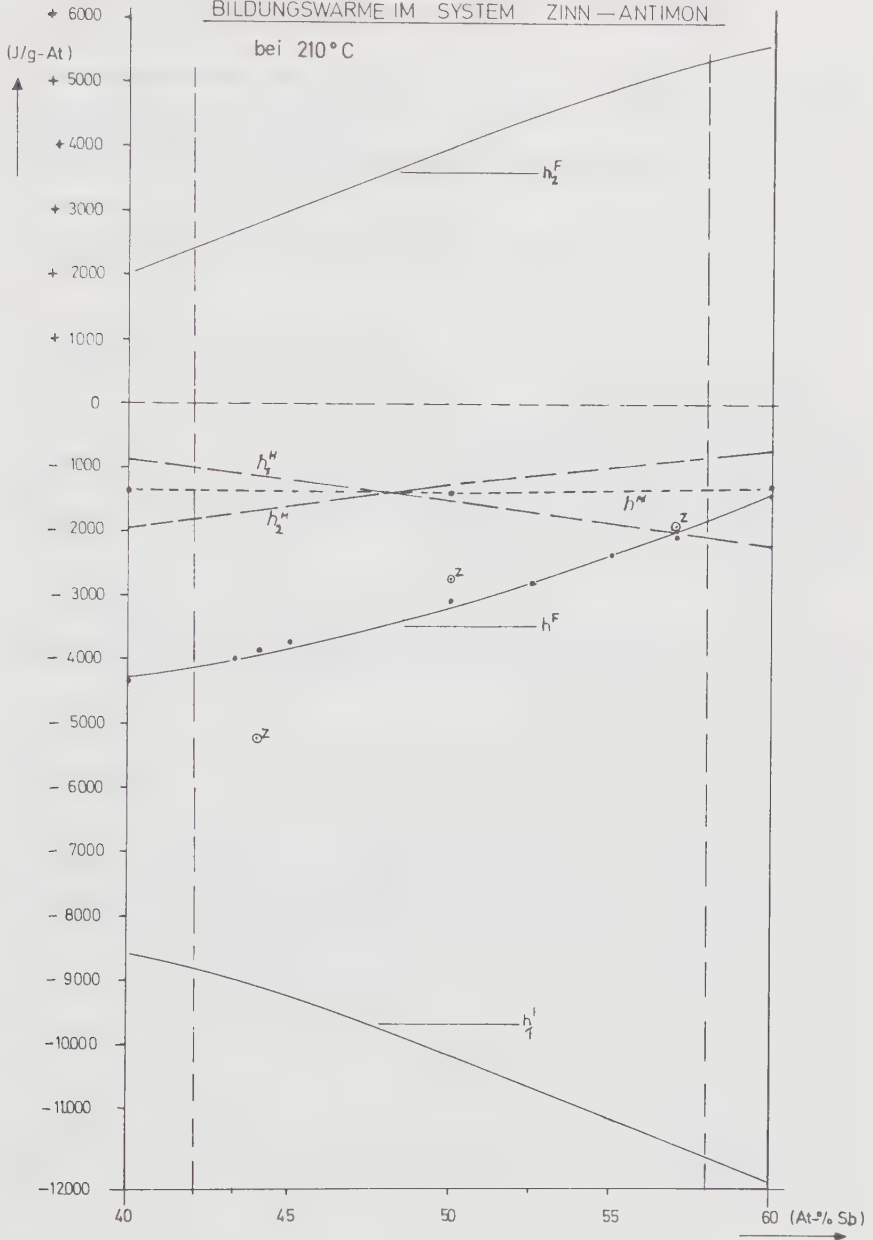


Abbildung 22 KURVENVERLAUF DER INTEGRALEN UND PARTIELLEN
BILDUNGSWARME IM SYSTEM ZINN — ANTIMON



VII. Fehlerbetrachtung

Beim Hochtemperaturkalorimeter benötigt man eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit. Eine wesentliche Fehlerquelle der Messung von Enthalpien mit der Einwurfmethode ("drop calorimetry") resultiert aus dem schleichenden Wärmeübergang zwischen Probe und Kalorimeter.

Dieser Wärmeübergang wurde durch die unter (I.2.f) beschriebene Auskleidung des Kalorimeters mit Aluminiumoxid wesentlich verbessert.

Mittels der unter (VIII.1) beschriebenen konstruktiven Verbesserungen des Kalorimeters ist es uns gelungen, bei der Eichung den mittleren Fehler der Einzelmessung von $\pm 4,8 \%$ auf $\pm 1,6 \%$ zu senken.

Eine sehr gute Konstanz des Nullpunktes ist für die Genauigkeit der Messungen von ausschlaggebender Bedeutung. Die Differenz zwischen Nullpunkten von Vor- und Nachperiode darf natürlich nicht zu groß sein. Sie betrug im Mittel $0,1 \%$. Als maximale Differenz wurde $0,2 \%$ beobachtet.

Die Einwaage der Metalle für die Legierungsherstellung geschieht mit einer Genauigkeit von $0,1 \text{ mg}$. Bei einer Einwaage von 20 Gramm Antimon führt das zu einem bedeutungslosen Fehler von $0,0005 \%$.

Diese Überlegungen zeigen, daß die einzige wesentliche Fehlerquelle nach wie vor durch die Reproduzierbarkeit der Messungen beim Bestimmen des Eichfaktors gegeben ist.

Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Bildungswärme geht aus den mittleren Fehlern der Einzelmessung in den Tabellen 9-18 hervor. Dieser mittlere Fehler unterliegt seinerseits zufälligen Streuungen und liegt zwischen $0,2 \%$ und $6,3 \%$, im Mittel bei $1,6 \%$ der Bildungswärme für $t_c = 210 \text{ K}$ und für $t_c = 25 \text{ K}$ zwischen $0,3 \%$ und $6,8 \%$, im Mittel bei $1,9 \%$.

VIII. Diskussion

Die Diskussion erstreckt sich auf folgende Gesichtspunkte:

1. Die Brauchbarkeit der Apparatur,
2. Die Brauchbarkeit der neuen Methode zur Messung von Bildungswärmen,
3. Den Vergleich mit früheren Messungen von Zycha ¹⁷⁾
4. Die Eigenschaften der Bildungswärmen in diesem System.

1. Die Brauchbarkeit der Apparatur

Die Methodik der kalorimetrischen Messungen bei höheren Temperaturen wurden in den letzten 20 Jahren perfektioniert. Man kann zumindest bei Celsius-Temperaturen bis 1000 K Reaktionswärmen in der Regel besser als auf 1 % genau messen. Leider werden derartige Apparaturen recht aufwendig, und stellen erhebliche Anforderungen an den Experimentator. Deshalb wurde versucht, die Methodik möglichst zu vereinfachen, ohne größere Verluste an Genauigkeit in Kauf nehmen zu müssen.

Zur Vereinfachung der Apparatur wurde auf den inneren Thermostaten mit einer besonderen Regelung und mit Ausgleichsheizungen verzichtet. Es wird lediglich der Ofen möglichst genau geregelt. Die Temperatur des Kalorimeters wird nicht mit Galvanometer und Kompensationsapparat, sondern mit digitalen Mikrovoltmetern gemessen und ausgedruckt.

Der Verzicht auf einen besonderen Thermostaten bedeutet erfahrungsgemäß eine Minderung der Reproduzierbarkeit um eine halbe Größenordnung. Durch folgende neue Maßnahmen wurde diese Minderung der Meßgenauigkeit weitgehend ausgeglichen: Das Kalorimeter wurde als Reaktionstiegel ausgebildet. Dazu wurde der Hohlraum mit einem Spray-Verfahren innen mit Aluminiumoxid ausgespritzt. Dadurch verbessert sich der Wärmeübergang von der Probe auf das Kalorimeter um mindestens eine Größenordnung. Früher fand die Reaktion in einem Tiegel statt, der sich seinerseits in einem mit Schutzgas gefüllten Glasrohr befand. Die Reaktionswärme mußte erst auf den Tiegel, dann auf das Glasrohr und anschließend auf das Kalorimeter übergehen. Diese Übergänge waren mit entsprechenden Totzeiten und Zeitkonstanten behaftet, welche die Meßgenauigkeit reduzieren.

Die Empfindlichkeit wurde mit einem Differentialthermoelement mit 12 Lötstellen erheblich gesteigert. In den ersten Hochtemperaturkalorimetern ¹⁶⁻²²⁾ wurden lediglich sechsfache Differentialthermoelemente verwendet.

Die Lötstellen befanden sich nicht in Isolationsrohren, sondern waren frei in den Bohrungen des Kalorimeters angebracht. Sie wurden zur Isolation mit dem Plasma-Spray mit einer dünnen isolierenden Schicht von Aluminiumoxid überzogen. Auch durch diese Maßnahme wurde die Totzeit weiter reduziert.

Übrigens zeigten schon die Erfahrungen mit den ersten Hochtemperaturkalorimetern seit 1957, daß die Meßgenauigkeit durch die Totzeiten begrenzt wird. Es war schon ab 1958 klar, daß man wesentliche Fortschritte durch die Anwendung der Spray-Technik erzielen könne. Diese Möglichkeiten konnten aber aus materiellen Gründen erst seit einigen Jahren genutzt werden.

Außerdem wurde der Photozellenverstärker mit einer Spannungsstabilisierung versehen. Dadurch wurde die Regelgenauigkeit etwas verbessert.

Die Messungen wurden quasi-isotherm ausgeführt. Dieses Verfahren stellt höhere Anforderungen an die Konstanz des Nullpunktes als die übliche Erwärmungsmethode. Es ist möglich, daß letzteres Verfahren zu geringeren Streuungen führt. Das konnte in dieser Arbeit nicht mehr geprüft werden.

Bei diesen Meßreihen wurde in der Regel ein mittlerer Fehler der Einzelmessung von 1,5 % erzielt. Diese Reproduzierbarkeit entspricht etwa der Meßgenauigkeit der ersten Hochtemperaturkalorimeter von 1957, ließ sich aber mittels der erwähnten konstruktiven Verbesserungen mit einem geringeren Aufwand und mit einer wesentlich einfacher zu bedienenden Apparatur erzielen. Das erste Ziel dieser Arbeit wurde also erreicht.

2. Die Brauchbarkeit der neuen Methode zur Messung von Bildungswärmen

Die Messung von Bildungswärmen in metallischen Systemen bereitet erhebliche Schwierigkeiten, weil die Bildungswärmen nicht mit den klassischen Methoden der Thermochemie bestimmt werden können. Außerdem sind die Bildungswärmen u.U. extrem klein in der Größenordnung von einigen KJ/g-At. Derartig geringe Bildungswärmen in der Größenordnung von Umwandlungswärmen lassen sich schon mit den klassischen Präzisionsmethoden nicht sonderlich genau bestimmen.

Biltz (vgl. Weibke-Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen) versuchte ohne sonderlichen Erfolg die klassischen Methoden der Lösungskalorimetrie auf intermetallische Phasen anzuwenden. Anfang der vierziger Jahre wurde vermutet, daß eine Lösungskalorimetrie in flüssigen Metallen leistungsfähiger sein würde. Diese Methode konnte aber erst ab Mitte der fünfziger Jahre nach der Entwicklung der ersten brauchbaren Hochtemperaturkalorimeter realisiert werden. Das Verfahren erwies sich häufig als brauchbar und befriedigend. Es traten aber erhebliche Schwierigkeiten auf, wenn sich die Metalle und Legierungen nicht schnell in einem flüssigen Metall lösten, und wenn die Bildungswärmen unter 10 KJ/g-At lagen. Deshalb mußten weitere experimentelle Möglichkeiten entwickelt werden.

Dazu wurde von Wittig, Kemeny und Stinglee ²¹⁾ die Technik der Messung von Wärmegehalten durch adiabatisches Aufheizen verbessert. Mit dieser Methode kann man eine Probe einer intermediären Mischphase in situ beliebig lange tempern und anschließend den Wärmeinhalt bis in den flüssigen Zustand bestimmen. Die Messung der Mischungswärmen im flüssigen Zustand läßt sich in einfacher Weise recht genau ausführen, weil es dabei keine Schwierigkeiten mit der Einstellung des Gleichgewichts gibt. Dieses Verfahren setzt also nur die Beherrschung der Technik der Hochtemperaturkalorimetrie bei möglichst hohen Temperaturen voraus.

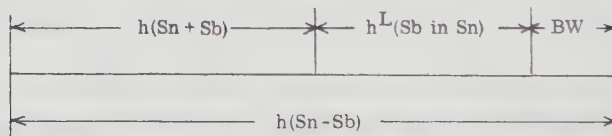
Zycha bestimmte in dieser Weise die BW im System Zinn-Antimon bei Molenbrüchen des Antimons von 0,44, 0,50 und 0,57, allerdings in einer noch nicht ganz ausgereiften Apparatur. Diese Arbeitsrichtung konnte aus materiellen Gründen nicht weiter verfolgt und verbessert werden. Die Apparatur ging beim Umbau des Institutes verloren und konnte nicht wieder aufgebaut werden.

Das Verfahren läßt sich aber auch in vereinfachter Weise in einem Reaktionskalorimeter ausführen: Man temperiert die feste Probe bei der gewünschten Temperatur, und wirft sie anschließend in eine flüssige Mischphase derselben Zusammensetzung bei höheren Temperaturen in einem HTK. Auch auf diesem Weg erhält man die Differenz der Enthalpie von fester und flüssiger Mischphase. Die Komplikationen der Lösungskalorimetrie entfallen, weil die Probe nicht aufgelöst werden muß, sondern in der Mischphase derselben Zusammensetzung schmilzt.

Als Nachteil dieser Wärmeinhaltsmethoden sei erwähnt, daß die Bildungswärme als Differenz von u.U. wesentlich größeren Enthalpien der Proben bestimmt wird. Der

Wärmeinhalt der Proben nimmt zu mit der Differenz der Temperatur des Kalorimeters und der Temperatur der Probe. Bei welchen Temperaturen die Bildungswärme gemessen werden soll, folgt aus dem Zustandsdiagramm und der Fragestellung. Das hängt also vom jeweiligen Problem ab. Ebenso hängt die Temperatur der betr. flüssigen Mischphase und deshalb auch des Kalorimeters von den Eigenarten des betr. Systems ab. Man kann lediglich die Temperatur der flüssigen Mischphase möglichst weit nach unten bis knapp oberhalb des Liquidus verlegen. Dabei ist aber der Effekt einer möglichen Abkühlung des Kalorimeters während der Messung zu berücksichtigen.

Im System Zinn-Antimon ergeben sich etwa folgende Relationen: Der Wärmeinhalt der getrennten Metalle Zinn und Antimon macht etwa 12 KJ/g-At aus, während der Wärmeinhalt der eingeworfenen Legierungsprobe rund 23 KJ/g-At beträgt. Die auf etwa 1 % genau bestimmte Lösungswärme des festen Antimons in flüssigem Zinn beträgt ca. 8 KJ/g-At. Daraus folgt eine Bildungswärme von etwa 2 bis 4 KJ/g-At. Die Messung der Hilfsgrößen sollte also schon mit einer möglichst großen Genauigkeit ausgeführt werden. Die Relationen gehen aus dem nachfolgenden Schema hervor.



Bei der Bewertung der Reproduzierbarkeit muß man unterscheiden zwischen der Streuung der Meßpunkte bei einem bestimmten Molenbruch und der Streuung der sämtlichen Bildungswärmen auf der Kurve für h^F .

A. Streuung der einzelnen Bildungswärmen:

Die Bildungswärmen bei einem bestimmten Molenbruch weisen einen mittleren Fehler der Einzelmessung bis zu 9 % auf, der allerdings durch vereinzelte auffällig abweichende Ergebnisse bedingt ist. Sonst ist die Reproduzierbarkeit um eine Größenordnung besser.

B. Streuung auf der Kurve:

Nach Ausgleich der bei fünf verschiedenen Molenbrüchen bestimmten Bildungswärme durch eine Parabel ergab sich $m_E = 2\%$ als mittlerer Fehler der Einzelmessung einer BW.

3. Vergleich mit früheren Messungen Zychas

Zycha hatte bei 44, 50 und 57 At% Antimon die Wärmeinhalte durch adiabatisches Aufheizen bestimmt. Daraus folgten mit den von Wittig und Gehring¹⁸⁾ bestimmten Mischungs- wärmen folgende Werte für die Bildungswärme bei $t_c = 300\text{ K}$

Tabelle 26

x_2	Zycha	unsere Werte		
	$F_{-h_{300}}$	$F_{-h_{300}}$	$F_{-h_{210}}$	$F_{-h_{25}}$
0,44	5,250	3,855	3,790	3,657
0,50	2,740	3,293	3,167	2,908
0,57	1,890	2,224	2,111	1,878

Aus den in Abschnitt VI.4 berechneten Ausgleichsformeln für die Bildungswärme erhalten wir bei $t_c = 25\text{ K}$ und $t_c = 210\text{ K}$ die in den anschließenden Spalten angegebenen Werte.

Sie wurden außerdem auf $t_c = 300\text{ K}$ extrapoliert, um den Vergleich mit Zychas Werten zu erleichtern. Zychas Werte bei 50 und 57 At% Antimon liegen um etwa 16 % über unseren Werten. Diese Diskrepanz läßt sich noch aus der Unsicherheit der Wärmeinhalte von ca. 1 bis 2 % und ihrer Fehlerfortpflanzung verstehen.

Bei 44 At% liegt Zychas Wert aber um 37 % unter unserem Ergebnis. Bei dieser Messung muß ein systematischer Fehler vorliegen, zumal sich dieser Punkt auch der Einordnung in eine Kurve mit den beiden erstgenannten Punkten entzieht. Der Grund für diesen Fehler - er könnte auch durch die Art der Herstellung der Proben bedingt sein - läßt sich jetzt nicht mehr feststellen.

4. Die Eigenschaften der Bildungswärme in diesem System

Die untersuchte intermediäre Phase hat einen ausgedehnten Existenzbereich. Deshalb konnte die Änderung der Bildungswärme mit dem Molenbruch des Antimons bestimmt, eine Formel für die Bildungswärme hergeleitet und die partiellen Bildungswärmen der beiden Metalle berechnet werden.

Auffällig ist der Vorzeichenunterschied beider partieller Bildungswärmen. Die partielle Bildungswärme des Antimons ist positiv, und nimmt mit höherem Molenbruch des Antimons weiter zu. Das läßt sich verstehen, wenn der Einbau des größeren Antimon-Atoms in die Struktur mit einer positiven Deformationsarbeit verknüpft ist, die mit höherem Gehalt an Antimon sogar zunimmt, weil die Struktur höhere Spannungen aufweist. Durch diese Verschiebung nach positiveren Werten wird diese Struktur schließlich instabil.

Die partielle Bildungswärme des Zinns ist dagegen negativ, und nimmt mit höherem Gehalt an Antimon weiter ab. Die Neigungen der beiden partiellen Größen müssen in binären Systemen immer entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen. Dieses Verhalten läßt sich auch qualitativ verstehen: Die Mischungswärme ist ebenfalls negativ, wenn auch nur sehr gering. Vermutlich wird ein geringer Bruchteil der p-Elektronen des Zinns eine schwache Bindung mit den Antimon-Ionen eingehen. Bei höheren Konzentrationen des Antimons verschiebt sich dieses Gleichgewicht zugunsten der Abgabe weiterer Elektronen an das Antimon.

Bei ausgeprägtem heteropolaren Verhalten wäre ein Minimum der Bildungswärme bei 40 At % Antimon zu erwarten, vorausgesetzt, daß nur die p-Elektronen beteiligt sind. Bei zusätzlicher Beteiligung der s-Elektronen läge das Minimum bei 57,1 At % Antimon. Davon kann jedenfalls nicht die Rede sein.

Der in Abb. 21, 22 (S. 50, 51) dargestellte Verlauf der Kurve von h^F läßt aber auch kein ausgeprägtes Minimum bei 40 At % erkennen. Nach Lage der Dinge läßt sich das aber weder so eindeutig erwarten wie feststellen. Die stöchiometrische Zusammensetzung liegt außerhalb des Existenzbereichs der Phase. Dort wird die Kurve bereits extrapoliert. Andererseits ist der Umladungseffekt nur sehr gering. In diesem Fall überlagern sich noch merklich andere Einflüsse, insbesondere der Deformationsenergie. Dadurch kann ein Minimum bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung nach anderen Molenbrüchen verschoben werden.

Von Interesse ist der Vergleich von mittleren und partiellen molaren Bildungs- und Mischungswärmen in Abb. 22. Die mittlere molare Mischungswärme liegt bei positiven Werten als die Bildungswärme. Die partiellen molaren Mischungswärmen sind in diesem Bereich nur wenig verschieden und beide schwach negativ. Die partielle molare Bildungswärme des Antimons ist nach positiven Werten verschoben. Das wäre im Sinne einer Verzerrungsenergie verständlich, weil sich die Deformation im festen Zustand sehr wahrscheinlich stärker auswirken wird als im flüssigen Zustand. Weniger verständlich ist die Verschiebung der partiellen Bildungswärme des Zinns nach negativen Werten gegenüber der partiellen molaren Mischungswärme und die Verschiebung nach negativen Werten bei der Bildungswärme. Es wäre möglich, daß sich der geringfügige heteropolare Anteil in einer geordneten Struktur stärker bemerkbar macht als im nahgeordneten flüssigen Zustand. Es ist dabei zu beachten, daß die fraglichen Bildungswärmen ungewöhnlich klein sind - unter 1 kcal/g-At! - und hier sehr geringe Änderungen dieser kleinen Bildungswärme diskutiert werden. Bei den hier angestellten Mutmaßungen erhält man also nur Arbeitshypothesen, die zur Auswahl der nachfolgenden Objekte dienlich sind. Eine plausible Deutung des Verhaltens der Bildungswärmen in derartigen Strukturen kann sich erst aus der systematischen Untersuchung von möglichst allen derartigen Phasen ergeben. Diese Arbeit bedeutet lediglich einen ersten Schritt in dieser Richtung.

IX. Tabellen

1. Auswertung der Röntgenaufnahmen

Tabelle 1

d	2ϑ	I	$\sin^2\vartheta$	h k l
3,038	29,0	st.	0,0627	2 0 0
2,160	41,8	m.	0,1273	2 2 0
1,760	51,8	m.	0,1908	2 2 2
1,530	60,6	s.	0,2545	4 0 0
1,370	68,6	m.	0,3176	4 2 0
1,250	76,2	m.	0,3807	4 2 2

$$a = 6,118 [\text{\AA}]$$

$$x_{\text{Sb}} = 0,433$$

Tabelle 2

d	2ϑ	I	$\sin^2\vartheta$	h k l
3,038	29,4	st.	0,0644	2 0 0
2,160	41,8	m.	0,1273	2 2 0
1,760	51,8	m.	0,1908	2 2 2
1,530	60,6	s.	0,2545	4 0 0
1,370	68,6	m.	0,3176	4 2 0
1,250	76,0	m.	0,3807	4 2 2

$$a = 6,103 [\text{\AA}]$$

$$x_{\text{Sb}} = 0,450$$

Tabelle 3

d	2ϑ	I	$\sin^2\vartheta$	h k l
3,005	29,7	st.	0,0657	2 0 0
2,149	42,0	sst.	0,1284	2 2 0
1,757	52,0	m.	0,1922	2 2 2
1,527	60,6	s.	0,2545	4 0 0
1,365	68,7	st.	0,3184	4 2 0
1,248	76,2	m.	0,3807	4 2 2
$a = 6,166 [\text{\AA}]$			$x_{\text{Sb}} = 0,500$	

Tabelle 4

d	2ϑ	I	$\sin^2\vartheta$	h k l
3,038	29,4	m.	0,0644	2 0 0
2,151	42,0	st.	0,1284	2 2 0
1,765	51,8	m.	0,1908	2 2 2
1,528	60,6	s.	0,2545	4 0 0
1,370	68,5	st.	0,3176	4 2 0
1,225	76,0	m.	0,3807	4 2 2
$a = 6,100 [\text{\AA}]$			$x_{\text{Sb}} = 0,525$	

Tabelle 5

d	2ϑ	I	$\sin^2\vartheta$	h k l
3,038	29,0	st.	0,0627	2 0 0
2,160	41,0	m.	0,1273	2 2 0
1,760	51,8	m.	0,1908	2 2 2
1,530	60,6	s.	0,2545	4 0 0
1,370	68,6	m.	0,3176	4 2 0
1,250	76,2	m.	0,3807	4 2 2

$$a = 6,118 \text{ [\AA]}$$

$$x_{\text{Sb}} = 0,550$$

d Netzebenenabstand

ϑ Glanzwinkel des einfallenden und reflektierten Strahls

I Intensität des Beugungsringes

h,k,l Miller'sche Indizes

a Gitterkonstante

st. stark, sst. sehr stark, m. mittel, s. schwach

Tabelle 6 Gitterkonstante

x_{Sb}	a in $\text{\AA}$ (gefunden)	a in $\text{\AA}$ (Literatur)
0,433	6,118	6,133 23
0,450	6,103	[6,136] 24
0,500	6,116	[6,120] 25
0,525	6,100	[6,136] 26
0,550	6,118	[6,134] 27

In eckigen Klammern angegebene Werte aus kX umgerechnet.

Die a-Werte für 50 Atom-% Sb sind nach Literaturangaben verschieden. Sie schwanken zwischen 6,104 und 6,138 $\text{\AA}$.

2. Eichung des Kalorimeters

Tabelle 7

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	T_o [K]	T_1 [K]
1	1,9414	0,01636	484,4	796,2
2	2,0545	0,01731	445,9	796,2
3	1,8883	0,01591	445,9	796,2
4	1,7814	0,01501	445,9	796,2

h_o [J/g·At]	h_1 [J/g·At]	h_o^1 [J/g·At]	$n \cdot h_o^1$ [J]
4157	21334	17176	281,0
4185	21353	17168	297,2
4554	21717	17163	273,1
4827	21990	17163	257,6

F [mV · min]	φ [J/mV · min]	ϵ	ϵ^2
3,211	87,5	+2,018	4,0723
3,488	85,2	-0,284	0,0807
3,230	84,6	-0,940	0,8836
3,042	84,7	-0,794	0,6304

Der mittlere Eichfaktor $\bar{\varphi} = 85,5 \pm 0,5$ [J/mV · min] $m_E = 1,6 \%$

3. Nacheichung des Kalorimeters

Tabelle 8

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	T_0 [K]	T_1 [K]
1	1,7950	0,01512	298,2	768,2
2	1,7866	0,01505	298,2	768,2

h_0 [J/g-At]	h_1 [J/g-At]	h'_0 [J/g-At]	$n \cdot h'_0$ [J]
0,0	20552	20552	310,7
0,0	20551	20551	309,3

F [mV · min]	φ [J/mV · min]	ε	ε^2
3,643	85,3	+0,015	0,0225
3,639	85,0	-0,015	0,0225

Der mittlere Eichfaktor $\bar{\varphi} = 85,15 \pm 0,26$ [J/mV · min] $m_E = 0,3 \%$

4. Bildungswärmen

Tabelle 9 ($x_2 = 0,433$)

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	T_0 [K]	T_1 [K]
1	1,2432	0,01036	484,5	796,2
2	1,2107	0,01009	484,4	796,2
3	1,3153	0,01096	484,4	796,2
4	1,5955	0,01329	484,4	796,2
(5)	1,4019	0,01168	484,9	796,2

	F [mV · min]	H^K [J]	h^K [J/g-At]	h^L [J/g-At]
	2,882	246,4	23780	7377
	2,811	240,3	23821	7377
	3,048	260,6	23776	7377
	3,699	316,3	23786	7377
	3,146	269,0	23020	7377

	$(1-x_2)h_1(T_0)$ [J/g-At]	$(1-x_2)h_1(T_1)$ [J/g-At]
	3040	11701
	3040	11701
	3040	11701
	3040	11701
	3040	11701

	$(1-x_2)h_2(T_0)$ [J/g-At]	$(1-x_2)h_2(T_1)$ [J/g-At]
	2738	6521
	2738	6521
	2738	6521
	2738	6521
	2738	6521

Fortsetzung der Tabelle 9

$(1-x_2) \Delta h_1$ [J/g-At]	$x_2 \Delta h_2$ [J/g-At]
8661	3783
8661	3783
8661	3783
8661	3783
8661	3783

$h^L + (1-x_2) \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2$ [J/g-At]
19821
19821
19821
19821
19821

$-h^F$ [KJ/g-At]	ϵ	$\epsilon^2 \cdot 10^3$
3,959	-0,011	0,121
4,000	+0,030	0,900
3,955	-0,015	0,225
3,965	-0,005	0,025
(3,199)	-----	-----

$$\overline{-h^F} = 3,97 \pm 0,01 \text{ [KJ/g-At]}$$

$$m_E = 0,02$$

$$x_2 = 0,433$$

Tabelle 10 ($x_2 = 0,450$)

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	T_0 [K]	T_1 [K]
1	1,3253	0,01104	484,9	796,2
2	1,2598	0,01049	484,4	796,2
3	1,3204	0,01099	484,4	796,2
4	1,2222	0,01018	484,6	796,2
5	1,3271	0,01105	484,3	796,2

	F [mV · min]	H ^K [J]	h^K [J/g-At]	h^L [J/g-At]
	3,073	262,7	23800	7716
	2,921	249,7	23801	7716
	3,059	261,5	23781	7716
	2,834	242,3	23800	7716
	3,077	263,1	23800	7716

	$(1-x_2)h_1(T_0)$ [J/g-At]	$(1-x_2)h_1(T_1)$ [J/g-At]
	2949	11350
	2949	11350
	2949	11350
	2949	11350
	2949	11350

	$(1-x_2)h_2(T_0)$ [J/g-At]	$(1-x_2)h_2(T_1)$ [J/g-At]
	2174	6106
	2174	6106
	2174	6106
	2174	6106
	2174	6106

Fortsetzung von Tabelle 10

$(1-x_2) \Delta h_1$ [J/g-At]	$x_2 \Delta h_2$ [J/g-At]
8401	3932
8401	3932
8401	3932
8401	3932
8401	3932

$h^L + (1-x_2) \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2$ [J/g-At]
20049
20049
20049
20049
20049

$-h^F$ [KJ/g-At]	ϵ	$\epsilon^2 \cdot 10^3$
3,751	+0,004	0,016
3,752	+0,005	0,025
3,732	-0,015	0,225
3,751	+0,004	0,016
3,751	+0,004	0,016

$$\overline{-h^F} = 3,747 \pm 0,004 \text{ [KJ/g-At]}$$

$$m_E = 0,009$$

Tabelle 11 ($x_2 = 0,500$)

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	T_0 [K]	T_1 [K]
1	1,2865	0,01070	484,9	796,2
(2)	1,2417	0,01033	484,9	796,2
3	1,7313	0,01440	484,9	796,2
4	1,5268	0,01270	484,9	796,2

	F [mV · min]	H^K [J]	h^K [J/g-At]	h^L [J/g-At]
	2,979	254,7	23802	8742
	2,951	252,3	24412	8742
	4,010	342,8	23802	8742
	3,533	302,1	23780	8742
	2,831	242,0	23815	8742

	$(1-x_2)h_1(T_0)$ [J/g-At]	$(1-x_2)h_1(T_1)$ [J/g-At]
	2680	10318
	2680	10318
	2680	10318
	2680	10318
	2680	10318

	$(1-x_2)h_2(T_0)$ [J/g-At]	$(1-x_2)h_2(T_1)$ [J/g-At]
	2414	6783
	2414	6783
	2414	6783
	2414	6783
	2414	6783

Fortsetzung der Tabelle 11

$(1-x_2) \Delta h_1$ [J/g-At]	$x_2 \Delta h_2$ [J/g-At]
7638	4369
7638	4369
7638	4369
7638	4369
7638	4369

$h^L + (1-x_2) \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2$ [J/g-At]
20749
20749
20749
20749
20749

$-h^F$ [KJ/g-At]	ε	$\varepsilon^2 \cdot 10^4$
3,053	0,002	0,40
(3,663)	-----	-----
3,053	0,002	0,40
3,031	-0,020	4,00
3,066	0,015	2,25

$$\overline{-h^F} = 3,051 \pm 0,01 \text{ [KJ/g-At]}$$

$$mE = 0,014$$

Tabelle 12 ($x_2 = 0,525$)

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	T_0 [K]	T_1 [K]
1	1,5402	0,01280	484,4	796,2
2	1,5510	0,01289	484,4	796,2
3	1,6916	0,01406	484,2	796,2
4	1,5185	0,01262	484,4	796,2

	F [mV · min]	H^K [J]	h^K [J/g-At]	h^L [J/g-At]
	3,566	304,9	23812	9270
	3,597	307,5	23815	9270
	3,972	339,6	24168	9270
	3,517	300,7	23820	9270

	$(1-x_2)h_1(T_0)$ [J/g-At]	$(1-x_2)h_1(T_1)$ [J/g-At]
	2546	9802
	2546	9802
	2546	9802
	2546	9802

	$(1-x_2)h_2(T_0)$ [J/g-At]	$(1-x_2)h_2(T_1)$ [J/g-At]
	2535	7122
	2535	7122
	2535	7122
	2535	7122

Fortsetzung der Tabelle 12

$(1-x_2) \Delta h_1$ [J/g-At]	$x_2 \Delta h_2$ [J/g-At]
7256	4587
7256	4587
7256	7256
7256	7256

$h^L + (1-x_2) \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2$ [J/g-At]
21113
21113
21113
21113

$-h^F$ [KJ/g-At]	ϵ	$\epsilon^2 \cdot 10^2$
2,699	-0,092	0,85
2,702	-0,089	0,79
3,055	+0,264	6,97
2,707	-0,084	0,71

$$\overline{-h^F} = 2,791 \pm 0,176 \text{ [KJ/g-At]}$$

$$m_E = 6,3 \%$$

Tabelle 13 ($x_2 = 0,550$)

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	T_0 [K]	T_1 [K]
(1)	1,2893	0,01071	484,7	796,2
2	1,2319	0,01023	484,3	796,2
3	1,3178	0,01095	484,9	796,2
4	1,3377	0,01111	484,6	796,2
5	1,3334	0,01108	484,6	796,2

F [mV · min]	H^K [J]	h^K [J/g-At]	h^L [J/g-At]
3,083	263,6	24604	9810
2,850	243,7	23807	9810
3,049	260,7	23805	9810
3,092	264,4	23783	9810
3,085	263,8	23806	9810

$(1-x_2)h_1(T_0)$ [J/g-At]	$(1-x_2)h_1(T_1)$ [J/g-At]
2412	9286
2412	9286
2412	9286
2412	9286
2412	9286

$(1-x_2)h_2(T_0)$ [J/g-At]	$(1-x_2)h_2(T_1)$ [J/g-At]
2656	7462
2656	7462
2656	7462
2656	7462
2656	7462

Fortsetzung von Tabelle 13

$(1-x_2) \Delta h_1$ [J/g-At]	$x_2 \Delta h_2$ [J/g-At]
6874	4806
6874	4806
6874	4806
6874	4806
6874	4806

$h^L + (1-x_2) \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2$ [J/g-At]
21490
21490
21490
21490
21490

h^F [KJ/g-At]	ϵ	$\epsilon^2 \cdot 10^4$
(3,114)	-----	-----
2,317	0,006	0,36
2,315	0,004	0,16
2,293	-0,018	3,24
2,316	0,005	0,25

$$-h^F = 2,311 \pm 0,006 \text{ [KJ/g-At]}$$

$$m_E = 0,5 \%$$

Tabelle 14 $x_2 = 0,433$, $T_0 = 298,2 \text{ K}$, $T_1 = 768,2 \text{ K}$

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	F [mV · min]	H ^K [J]
1	1,8521	0,01543	5,081	432,7
2	1,7161	0,01430	4,721	411,0
3	1,8085	0,01507	4,783	407,0
(4)	1,6724	0,01393	4,590	390,8

h ^K [J/g-At]	I (1-x)h ₁ [J/g-At]	II xh ₂ [J/g-At]	III h ^L [J/g-At]
28038	11652	5521	7203
28048	11652	5521	7203
28114	11652	5521	7203
27028	11652	5521	7203

I+II+III [J/g-At]	-h ^F [KJ/g-At]	ε	ε ² · 10 ³
24376	3,662	-0,029	0,84
24376	3,672	-0,019	0,36
24376	3,738	+0,047	2,21
(24376)	2,652	-----	-----

$$\overline{-h^F} = 3,691 \pm 0,037 \text{ [KJ/g-At]}$$

$$m_E = 1 \%$$

Tabelle 15 $x_2 = 0,450$, $T_0 = 298,2 \text{ K}$, $T_1 = 768,2 \text{ K}$

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	F [mV · min]	H ^K [J]
1	1,9429	0,01618	5,332	454,0
2	1,7031	0,01418	4,677	398,3
3	1,3325	0,01109	3,655	311,2
4	2,0253	0,01687	5,656	481,6

h^K [J/g-At]	I (1-x)h ₁ [J/g-At]	II xh ₂ [J/g-At]	III h^L [J/g-At]
28057	11304	5736	7533
28078	11304	5736	7533
28075	11304	5736	7533
28554	11304	5736	7533

I+II+III [J/g-At]	-h ^F [KJ/g-At]	ϵ	ϵ^2
24573	3,484	-0,128	0,01638
24573	3,505	-0,107	0,01145
24573	3,477	-0,135	0,01823
24573	3,981	+0,369	0,13616

$$-h^F = 3,612 \pm 0,246 \text{ [KJ/g-At]}$$

$$m_E = 6,8 \%$$

Tabelle 16 $x_2 = 0,500$, $T_0 = 298,15 \text{ K}$, $T_1 = 768,15 \text{ K}$

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	F [mV · min]	H^K [J]
1	1,7472	0,01453	4,790	407,9
2	1,8729	0,01558	5,131	436,9
3	1,7761	0,01477	4,868	414,7
4	1,7985	0,01496	4,929	419,7

h^K [J/g-At]	I (1-x) h_1 [J/g-At]	II xh_2 [J/g-At]	III h^L [J/g-At]
28067	10276	6374	8535
28047	10276	6374	8535
28057	10276	6374	8535
28057	10276	6374	8535

I+II+III [J/g-At]	$-h^F$ [KJ/g-At]	ϵ	$\epsilon^2 \cdot 10^3$
25185	2,882	+0,01	0,1
25185	2,862	-0,01	0,1
25185	2,872	0,00	0,0
25185	2,872	0,00	0,0

$$\overline{-h^F} = 2,872 \pm 0,009 \text{ [KJ/g-At]}$$

$$m_E = 0,34$$

Tabelle 17 $x_2 = 0,525$, $T_0 = 298,2 \text{ K}$, $T_1 = 768,2 \text{ K}$

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	F [mV · min]	H ^K [J]
1	1,6076	0,01336	4,404	375,0
2	1,8315	0,01522	5,019	427,4
3	1,5592	0,01296	4,273	463,9
4	1,6246	0,01350	4,449	378,8
5	1,3357	0,01110	3,660	311,7

h ^K [J/g-At]	I (1-x)h ₁ [J/g-At]	II xh ₂ [J/g-At]	III h ^L [J/g-At]
28062	9762	6693	9052
28071	9762	6693	9052
28074	9762	6693	9052
28070	9762	6693	9052
28054	9762	6693	9052

I+II+III [J/g-At]	-h ^F [KJ/g-At]	ε	ε ² · 10 ⁴
25507	2,555	-0,004	0,16
25507	2,564	+0,005	0,25
25507	2,567	+0,008	0,64
25507	2,563	+0,004	0,16
25507	2,547	-0,012	1,44

$$\overline{-h^F} = 2,559 \pm 0,008 \text{ [KJ/g-At]}$$

$$m_E = 0,3 \%$$

Tabelle 18 $x_2 = 0,55$, $T_0 = 298,2 \text{ K}$, $T_1 = 768,2 \text{ K}$

Probe	Gewicht [g]	Molzahl [Mol]	F [mV · min]	H^K [J]
1	1,7026	0,01414	4,656	396,4
2	1,6867	0,01401	4,618	393,2
3	1,7964	0,01492	4,908	417,9
4	1,7018	0,01414	4,659	396,7

h^K [J/g-At]	I (1-x) h_1 [J/g-At]	II xh_2 [J/g-At]	III h^L [J/g-At]
28030	9248	7012	9580
28065	9248	7012	9580
28003	9248	7012	9580
28060	9248	7012	9580

I+II+III [J/g-At]	$-h^F$ [KJ/g-At]	ϵ	$\epsilon^2 \cdot 10^3$
25840	2,190	-0,100	0,10
25840	2,225	+0,025	0,63
25840	2,163	-0,037	0,37
25840	2,220	+0,020	0,40

$$-h^F = 2,200 \pm 0,03 \text{ [KJ/g-At]}$$

$$m_E = 1,3 \%$$

Tabelle 19 Meßwerte der Bildungswärmen in KJ/g-At im System Zinn-Antimon
bei $t_c = 210$ K, verglichen mit den berechneten Werten

x_2	$-h^F_{\text{gefunden}}$	$-h^F_{\text{ber.}}$	ϵ	$\epsilon^2 \cdot 10^3$
0,433	3,970	3,960	0,010	0,11
0,450	3,747	3,755	0,008	0,06
0,500	3,051	3,092	0,041	1,65
0,525	2,791	2,726	0,065	4,23
0,550	2,311	2,338	0,027	0,71

$$m_E = \pm 0,058$$

Tabelle 20 ($t_c = 25$ K)

x_2	$-h^F_{\text{gefunden}}$	$-h^F_{\text{ber.}}$	ϵ	$\epsilon^2 \cdot 10^3$
0,433	3,691	3,736	0,045	2,1
0,450	3,612	3,541	0,071	5,1
0,500	2,872	2,908	0,036	1,3
0,525	2,559	2,559	0,000	0,0
0,550	2,200	2,189	0,011	0,1

$$m_E = \pm 0,066$$

Tabelle 21 Werte der ermittelten mittleren molaren und der daraus berechneten
partiellen molaren Bildungswärmen in KJ/g-At im System Zinn-Antimon
bei $t_c = 210$ K

x_2	$-h^F$	$-h_1^F$	$+h_2^F$
0,433	3,970	9,043	2,698
0,450	3,747	9,316	3,042
0,500	3,051	10,178	3,995
0,525	2,791	10,643	4,437
0,550	2,311	11,130	4,856

Tabelle 22 ($t_c = 25$ K)

x_2	$-h^F$	$-h_1^F$	$+h_2^F$
0,433	3,691	8,594	2,625
0,450	3,612	8,851	2,950
0,500	2,872	9,664	3,849
0,525	2,559	10,103	4,266
0,550	2,200	10,563	4,662

Tabelle 23 Werte der berechneten integralen und partiellen Bildungswärmen
in KJ/g-At im System Zinn-Atmimon bei $t_c = 210$

x_2	$-h^F$	$-h_1^F$	$+h_2^F$
0,4	4,327	8,545	1,999
0,5	3,092	10,178	3,995
0,6	1,493	12,173	5,627

Tabelle 24 ($t_c = 25 \text{ K}$)

x_2	$-h^F$	$-h_1^F$	$+h_2^F$
0,4	4,088	8,124	1,966
0,5	2,908	9,664	3,849
0,6	1,385	11,547	5,389

Tabelle 25 Verlauf und Auswertung einer Messung

Vorperiode	Hauptperiode		Nachperiode
3.188	3,307	264	3.186
187	612	254	187
187	564	245	187
187	522	236	187
187	488	229	187
187	456	222	187
187	426	215	187
187	400	209	186
186	376	204	187
187	355	200	187
	336	197	
	318	194	
	303	191	
	289	190	
	276	189	

$$\vartheta_V = 187,0 \text{ [mV} \cdot \text{min]} \quad \vartheta_\eta = 9,267 \text{ [mV} \cdot \text{min]}$$

$$F_1 = \Sigma (\vartheta_i - 3) - Z \cdot \Sigma (\vartheta_V - 3) = 3,657 \text{ [mV} \cdot \text{min]}$$

$$F_2 = \Sigma (\vartheta_i - 3) - Z \cdot \Sigma (\vartheta_n - 3) = 3,663 \text{ [mV} \cdot \text{min]}$$

$$F = (F_1 + F_2)/2 = 3,660 \text{ [mV} \cdot \text{min]}$$

$$H^K = F \cdot \varphi = 311,7 \text{ [J]}$$

$$h^K = H^K/n = 28076 \text{ [J/g-At]}$$

X . Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein vereinfachtes Hochtemperaturkalorimeter entwickelt, das keinen besonders geregelten Thermostaten und keine Zusatzheizungen enthält. Diese Mängel werden durch andere Maßnahmen teilweise kompensiert; insbesondere wird durch eine neue Konstruktion und Anwendung eines Flammssprayverfahrens die Totzeit des Wärmeüberganges merklich reduziert. Bei kleiner Zeitkonstante des Kalorimeters wird ein Wärmestromverfahren angewandt, das sog. quasi-isotherme Verfahren.

Als neues Verfahren zur Messung von Bildungswärmen wird der Einwurf der Legierung in eine flüssige Mischphase derselben Zusammensetzung eingeführt. Dabei umgeht man die mit dem sonst üblichen Lösungsprozeß in einem reinen Metall verknüpften Schwierigkeiten und Fehlerquellen. Durch diese Verbesserung konnten auch mit dem einfachen Kalorimeter befriedigende Ergebnisse der Bildungswärme in dem System Zinn-Antimon erzielt werden.

Über die Bildungswärme der untersuchten Phase konnten folgende Aussagen gemacht werden:

1. Die partielle Bildungswärme des Antimons ist positiv und nimmt mit höherem Molenbruch des Antimons weiter zu. Die partielle Bildungswärme des Zinns ist dagegen negativ, und nimmt mit höherem Gehalt an Antimon weiter ab.
2. Die mittlere molare Mischungswärme liegt bei positiveren Werten als die Bildungswärme.
3. Verglichen mit den partiellen molaren Mischungswärmen zeigt die Bildungswärme des Zinns eine Verschiebung nach negativen Werten, während die partielle Bildungswärme des Antimons nach positiven Werten verschoben ist.

XI. Literaturangaben

- 1) F.E. Wittig, Z.Elektrochem. 63, 327 (1959)
- 2) F. Nickel, Diss. Universität München 1971
- 3) F.E. Wittig - E. Gehring, Z.f. Naturforschung 18a, 351 (1963)
- 4) U. Schulze, Diss. Universität München 1969
- 5) F.E. Wittig, Chemie-Ingenieur-Technik 32 (1960)
- 6) B. Predel, W. Schwermann (J.Inst.Metals 99 (1971) 169/73)
- 7) A. Stegherr (Diss. Tech. Hochsch. Aachen 1969, S. 25/8)
- 8) K. Iwasé, N. Aoki, O. Osawa (Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ. I 20 (1931) 353/68; C 1931 II 2381)
- 9) R. Blondel (Publ.Sci.Tech.Min. Air (France) Nr. 89 (1936) 10/4)
- 10) G.M. Rosenblatt, C.E. Birchenall (Trans. AINE 224 (1926) 481/4)
- 11) M. Hansen, K. Anderko (Constitution of Binary Alloys, 2. Aufl., New York - Toronto - London 1958, S. 1175/7)
- 12) H. Krebs, N. Bernhardt, H. Thurn, H. Welte (Z.Anorg.Allgem.Chem. 357 (1968) 247/52).
- 13) E.C. Ellwood (The Equilibrium Diagram of the System Antimony - Tin, London 1956, S. 1/6)
- 14) T. Sakano (Nippon Kinzoku Gakkaishi 21 (1957) 329/33, 402/6, C.A. 56 (1962) 13920)
- 15) Selected Values for the Thermodynamik properties of metals and alloys (1965) (1969)
- 16) F. Nickel, Diplomarbeit Universität München 1967
- 17) H. Zycha, Diss. Universität München 1961
- 18) F.E. Wittig, E. Gehring, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Band 71, Heft 4, 1967 (S. 372-276)
- 19) A. Stingle, Diplomarbeit Universität München 1961
- 20) A. Stingle, Diss. München 1961
- 21) F.E. Wittig, A. Stingle, Z.f. angewandte Physik, 23. Band, 1. Heft, 1967, S. 35-40
- 22) W. Badawi, Diplomarbeit Universität München 1974
- 23) C.A. McKay (J.App.Cryst. 2 (1969) 295/7).
- 24) E.G. Bowen, W. Morris - Jones (Phil. Mag. 7/12 (1931) 441/62, 446)
- 25) A. Osawa (Nature 124 (1929) 14)
- 26) A. Osawa (Nature 124 (1929) 14)
- 27) B. Predel, W. Schwermann (J.Inst. Metals 99 (1971) 169/73)
- 28) L. Gemelin, Handbuch der Anorganischen Chemie (1974), S. 3

Lebenslauf

Am 26. Oktober 1938 wurde ich, Walid Badawi, in Awarta bei Nablus, West-Jordanien, geboren.

Im Jahr 1957 legte ich die Reifeprüfung ab. Danach arbeitete ich als Lehrer an einer Volksschule in Jordanien und dann in Saudi-Arabien.

Im Sommersemester 1969 begann ich mit dem Studium im Fachbereich Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Im Mai 1973 bestand ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Im Institut für Physikalische Chemie der Universität München fertigte ich die Diplomarbeit an. Nach Abschluß dieser Arbeit im Januar 1974 erhielt ich das Thema für eine Dissertation. Beide Arbeiten wurden unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.E. Wittig ausgeführt.

